This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

A propos de ce livre

Ceci est une copie numérique d'un ouvrage conservé depuis des générations dans les rayonnages d'une bibliothèque avant d'être numérisé avec précaution par Google dans le cadre d'un projet visant à permettre aux internautes de découvrir l'ensemble du patrimoine littéraire mondial en ligne.

Ce livre étant relativement ancien, il n'est plus protégé par la loi sur les droits d'auteur et appartient à présent au domaine public. L'expression "appartenir au domaine public" signifie que le livre en question n'a jamais été soumis aux droits d'auteur ou que ses droits légaux sont arrivés à expiration. Les conditions requises pour qu'un livre tombe dans le domaine public peuvent varier d'un pays à l'autre. Les livres libres de droit sont autant de liens avec le passé. Ils sont les témoins de la richesse de notre histoire, de notre patrimoine culturel et de la connaissance humaine et sont trop souvent difficilement accessibles au public.

Les notes de bas de page et autres annotations en marge du texte présentes dans le volume original sont reprises dans ce fichier, comme un souvenir du long chemin parcouru par l'ouvrage depuis la maison d'édition en passant par la bibliothèque pour finalement se retrouver entre vos mains.

Consignes d'utilisation

Google est fier de travailler en partenariat avec des bibliothèques à la numérisation des ouvrages appartenant au domaine public et de les rendre ainsi accessibles à tous. Ces livres sont en effet la propriété de tous et de toutes et nous sommes tout simplement les gardiens de ce patrimoine. Il s'agit toutefois d'un projet coûteux. Par conséquent et en vue de poursuivre la diffusion de ces ressources inépuisables, nous avons pris les dispositions nécessaires afin de prévenir les éventuels abus auxquels pourraient se livrer des sites marchands tiers, notamment en instaurant des contraintes techniques relatives aux requêtes automatisées.

Nous vous demandons également de:

+ *Ne pas utiliser les fichiers à des fins commerciales* Nous avons conçu le programme Google Recherche de Livres à l'usage des particuliers. Nous vous demandons donc d'utiliser uniquement ces fichiers à des fins personnelles. Ils ne sauraient en effet être employés dans un quelconque but commercial.

+ *Ne pas procéder à des requêtes automatisées* N'envoyez aucune requête automatisée quelle qu'elle soit au système Google. Si vous effectuez des recherches concernant les logiciels de traduction, la reconnaissance optique de caractères ou tout autre domaine nécessitant de disposer d'importantes quantités de texte, n'hésitez pas à nous contacter. Nous encourageons pour la réalisation de ce type de travaux l'utilisation des ouvrages et documents appartenant au domaine public et serions heureux de vous être utile.

+ *Ne pas supprimer l'attribution* Le filigrane Google contenu dans chaque fichier est indispensable pour informer les internautes de notre projet et leur permettre d'accéder à davantage de documents par l'intermédiaire du Programme Google Recherche de Livres. Ne le supprimez en aucun cas.

+ *Rester dans la légalité* Quelle que soit l'utilisation que vous comptez faire des fichiers, n'oubliez pas qu'il est de votre responsabilité de veiller à respecter la loi. Si un ouvrage appartient au domaine public américain, n'en déduisez pas pour autant qu'il en va de même dans les autres pays. La durée légale des droits d'auteur d'un livre varie d'un pays à l'autre. Nous ne sommes donc pas en mesure de répertorier les ouvrages dont l'utilisation est autorisée et ceux dont elle ne l'est pas. Ne croyez pas que le simple fait d'afficher un livre sur Google Recherche de Livres signifie que celui-ci peut être utilisé de quelque façon que ce soit dans le monde entier. La condamnation à laquelle vous vous exposeriez en cas de violation des droits d'auteur peut être sévère.

À propos du service Google Recherche de Livres

En favorisant la recherche et l'accès à un nombre croissant de livres disponibles dans de nombreuses langues, dont le français, Google souhaite contribuer à promouvoir la diversité culturelle grâce à Google Recherche de Livres. En effet, le Programme Google Recherche de Livres permet aux internautes de découvrir le patrimoine littéraire mondial, tout en aidant les auteurs et les éditeurs à élargir leur public. Vous pouvez effectuer des recherches en ligne dans le texte intégral de cet ouvrage à l'adresse `http://books.google.com`

WIDENER LIBRARY
HX HE27 4

Digitized by Google

Sci 1300.5

HARVARD COLLEGE LIBRARY

BOUGHT FROM THE INCOME OF THE FUND
BEQUEATHED BY
PETER PAUL FRANCIS DEGRAND
(1787–1855)
OF BOSTON
FOR FRENCH WORKS AND PERIODICALS ON THE EXACT SCIENCES
AND ON CHEMISTRY, ASTRONOMY AND OTHER SCIENCES
APPLIED TO THE ARTS AND TO NAVIGATION

SCIENCE CENTER LIBRARY

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

RECUEIL

DES

TRAVAUX CHIMIQUES

DES

PAYS-BAS

et de la Belgique.

Digitized by Google

Digitized by Google

RECUEIL

DES

TRAVAUX CHIMIQUES

DES

PAYS-BAS ET DE LA BELGIQUE

PAR

MM. W. A. VAN DORP, A. P. N. FRANCHIMONT, S. HOOGEWERFF,
E. MULDER, G. J. W. BREMER, J. F. EYKMAN, A. F. HOLLEMAN,
L. HENRY, W. SPRING et P. VAN ROMBURGH.

AVEC LA COLLABORATION DE

MM. L. ARONSTEIN, H. ELION, H. J. HAMBURGER,
J. D. VAN DER PLAATS, H. P. WIJSMAN Jr., E. COHEN,
W. STORTENBEKER, E. BOURGEOIS, P. HENRY,
A. JORISSEN et J. KRUTWIG.

TOME XXVII.
(2e Série T. XII.)

LEIDE
A. W. SIJTHOFF, Editeur.
1908.

Digitized by Google

Sci 1300.5

HARVARD COLLEGE
MAY 15 1917
LIBRARY

Degrand fund

Digitized by Google

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS.

Transformation du l-gulose et du l-idose en l-sorbose,

PAR *M.M.* W. ALBERDA VAN EKENSTEIN
et J. J. BLANKSMA.

On sait que les sucres réducteurs subissent par l'action des alcalis une transformation intramoléculaire. Ainsi il a été établi pour le d-glucose, le d-fructose et le d-mannose [1]), qu'ils sont transformés réciproquement les uns dans les autres. Aussi dans le cas du d-galactose, du d-talose et du d-tagatose [2]) cette transformation réciproque a été prouvée. Or, pendant cette recherche on avait observé encore, que le d-tagatose fournit par migration d'un groupe OH le l-sorbose [3]). Celui-ci est un cétose qui fournit la même osasone que le l-gulose et le l-idose; on en conclut que le l-sorbose occupe la même place par rapport au l-gulose et au l-idose que le d-fructose occupe par rapport au d-glucose et d-mannose, et par conséquent que le l-sorbose doit prendre nais-

[1]) LOBRY DE BRUYN et ALBERDA VAN EKENSTEIN. Ce Rec. **14**, 156 et 203.
[2]) Ce Rec. **16**, 263.
[3]) Ce Rec. **19**, 1.

Digitized by Google

sance par l'action des alcalis sur le l-gulose et le l-idose. Cependant cette hypothèse n'avait pas encore été vérifiée par l'expérience.

Nous avons donc fait cette expérience et nous avons pu démontrer l'exactitude de notre supposition.

Le l-gulose et le l-idose furent préparés par réduction des acides l-gulonique et l-idonique. Ces acides furent obtenus suivant les indications de M. E. Fischer [1]) par addition de l'acide cyanhydrique au xylose et par saponification du produit d'addition. Le mélange des deux acides sépare principalement la lactone de l'acide gulonique. Le sirop qui reste contient de l'acide idonique, mélangé avec un peu d'acide gulonique. Pour séparer des deux corps on peut opérer ainsi [2]):

On dissout le mélange des deux acides dans 4 à 5 fois son poids d'acide sulfurique de 50 $^0/_0$, on ajoute ensuite la quantité calculée (2 mol.) d'aldéhyde benzoïque et l'on agite jusqu'à ce que la masse soit devenue homogène. Après quelque temps il se sépare des cristaux de l'acide dibenzalidonique et la masse se prend en une bouillie épaisse. L'acide gulonique ne fournit pas ainsi de dérivé benzalique cristallisé. Les cristaux obtenus sont essorés à la trompe; le filtratum est neutralisé avec du carbonate de baryte pour éliminer l'acide sulfurique, et donne encore un peu de lactone d'acide gulonique cristallisée.

L'acide dibenzalidonique qui est peu soluble dans l'eau est lavé avec de l'eau pour éliminer l'acide sulfurique, et recristallisé dans de l'alcool éthylique. On obtient des cristaux incolores, pt. d. f. 215°. Ce corps est dédoublé en solution aqueuse par une petite quantité d'acide sulfurique en acide idonique et aldéhyde benzoïque; celui-ci est éliminé par distillation à la vapeur d'eau. L'acide idonique qui reste est séparé de l'acide sulfurique par addition d'un peu

---

[1]) Ber. **23**, 2628; **24**, 528.

[2]) Voir aussi Lobry de Bruyn et Alberda v. Ekenstein. Ce Rec. **18**, 305.

Digitized by Google

de carbonate de baryte, et par filtration. Le filtratum fournit après évaporation un sirop d'acide idonique.

Les acides préparés ainsi fournissent par la réduction avec de l'amalgame de sodium le l-gulose et le l-idose. Il faut contrôler de temps en temps la marche de la réduction par détermination du pouvoir réducteur avec de la liqueur cuprique de Fehling, parce qu'une réduction continuée trop longtemps fournit, au lieu des sucres, les alcools correspondants (la sorbite et l'idite). L'hydrate de soude qui se forme de l'amalgame de sodium est neutralisé continuellement par de petites portions d'acide sulfurique. Après la réduction on évapore au bain-marie; il se forme des cristaux de sulfate de soude, qui contiennent le sucre. Pour éloigner le sulfate de soude on traite avec de l'alcool éthylique; le sucre se dissout, tandis que le sulfate de soude reste; on chasse l'alcool et on obtient comme résidu un sirop qui est un mélange de gulose et d'acide gulonique inaltéré (ou d'idose et d'acide idonique). Pour éliminer les acides intacts, on traite par du carbonate de baryte à chaud en solution aqueuse. Les sels de baryte de l'acide gulonique ou idonique qui sont formés sont insolubles dans de l'alcool éthylique; ils peuvent être précipités par de l'alcool et, après filtration et évaporation de l'alcool, on obtient un sirop de l-gulose ou de l-idose, exempt d'acide. Ces sirops n'ont pas encore déposé de cristaux de gulose ou d'idose.

Cependant, en traitant à chaud le produit de la réduction avec de l'hydrate de baryte, on obtient non seulement les sels de baryte de l'acide gulonique ou idonique, mais simultanément le l-gulose et le l-idose sont transformés partiellement en l-sorbose par l'action de l'alcali. Après la précipitation des sels de baryte par de l'alcool et la concentration jusqu'à consistance de sirop, on obtient après quelques jours (ou bientôt après avoir ajouté un petit fragment de l-sorbose) de très beaux cristaux de l-sorbose. Le l-sorbose a la propriété de cristalliser très facilement; c'est cette propriété qui a permis de trouver aisément ce corps dans

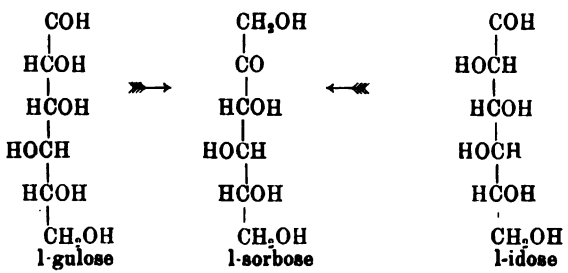
Digitized by Google

les produits de transformation du gulose et de l'idose, tandis que ces sucres ont résisté encore à tous les efforts pour les obtenir à l'état cristallin.

Les cristaux obtenus se colorent en rouge-foncé par l'action de l'acide chlorhydrique et de la résorcine (réaction de Séliwanoff); il en résulte que le corps est un cétose.

Après recristallisation dans de l'alcool éthylique les cristaux fondent à 165°; $\alpha_D = +42.9°$ en solution aqueuse de 1 %. On voit donc que le corps obtenu ainsi est bien pur, tandis que le l-sorbose obtenu antérieurement à côté du d-tagatose en partant du d-galactose avait un pt. d. f. de 154° et $\alpha_D = +42.3°$. Ce pt. d. fusion était trop bas, parce qu'il était extrêmement difficile de séparer complètement le d-tagatose et de l-sorbose qui prennent naissance simultanément par l'action de l'alcali sur le d-galactose. Aussi le d-sorbose, préparé de la sorbite du jus de sorbes au moyen du bactérium xylinum d'après Freund, donne par recristallisation dans de l'alcool éthylique un pt. d. fusion de 165°; $\alpha_D = -42.9°$ en solution aqueuse de 1 %.

Résumé. Le l-gulose et le l-idose sont transformés partiellement en l-sorbose par l'action de l'hydrate de baryte.



Amsterdam, Juin 1907.

Digitized by Google

5

5

Sur la substitution successive des atomes de chlore du tétrachlorure de carbone par des groupes aromatiques.

(Contribution à la connaissance de la réaction de Friedel et Crafts).

(*VIIIième communication*),

PAR *M.* J. BÖESEKEN.

En faisant agir le benzène et ses homologues (voir Ce Rec. XXIV, pag. 1 et la précédente communication, ce Rec. XXIV, p. 209) sur un excès de tétrachlorure de carbone en présence de chlorure aluminique, j'ai obtenu comme produit principal le dichlorure de benzophénone et ses homologues. Quoique j'ai varié les conditions de l'expérience, je n'ai pu constater la formation d'une trace de $C_6H_5CCl_3$, etc.

Pour expliquer le mécanisme de la réaction on peut supposer:

1°. que toujours les deux premiers atomes de chlore soient substitués simultanément:

$$Cl_2CCl_2 + 2\,C_6H_6 = (C_6H_5)_2CCl_2 + 2\,HCl$$

ou 2°., que les réactions:

$$CCl_4 + C_6H_6 = C_6H_5CCl_3 + HCl$$
$$C_6H_5CCl_3 + C_6H_6 = (C_6H_5)_2CCl_2 + HCl$$

aient lieu l'une après l'autre, mais que la dernière se passe avec une telle vitesse, qu'il est très difficile d'isoler le premier produit intermédiaire.

Digitized by Google

Si la première supposition était vraie, il ne se formerait donc pas de trichlorure, mais dans l'autre cas il devrait être possible, soit en variant les conditions, soit par le choix du dérivé benzénique, d'obtenir une combinaison $R.CCl_3$.

C'est en effet la dernière méthode qui m'a donné un résultat en faveur de la deuxième supposition.

En prenant les dichloro- (et le p.dibromo-)benzène, je n'ai pas isolé, il est vrai, ces trichlorures $X_2C_6H_3CCl_3$, mais j'ai démontré leur formation en les transformant dans les acides halogéno-benzéniques correspondants.

Les quantités de ces corps sont du reste extrêmement petites; il semble que la configuration $R.CCl_3$ soit très labile; la grande mobilité des atomes de chlore dans ce corps, surtout en la comparant à celle des atomes de chlore dans le tétrachlorure de carbone lui-même, est en accord avec cette instabilité.

L'expérience a donc bien prouvé que les atomes de chlore sont substitués l'un après l'autre, mais la première substitution donne un produit si peu stable envers le dérivé benzénique et le catalyseur, qu'on ne peut pas toujours l'isoler.

La substitution consécutive est aussi à priori la plus vraisemblable, car nous la retrouvons dans les autres décompositions du tétrachlorure carbonique.

Quand les vapeurs de CCl_4 sont dirigées par un tube chauffé au rouge (Kolbe, Ann. der Ch. und Ph., **54**, p. 147), il se forme du C_2Cl_6 et du C_2Cl_4, le premier surtout quand la température n'est pas trop élevée; le tétrachlorure se scinde donc d'abord en $-CCl_3$ et Cl (v. Regnault, Ann. de Ch. et Ph. **71**, p. 377); cette même dissociation joue probablement un rôle important dans l'action catalytique du chlorure d'aluminium.

Aussi avec l'hydrogène on a trouvé, que les atomes de chlore sont substitués l'un après l'autre; avec du zinc et de l'acide sulfurique 1 à 1 (Eder et Valenta, Pharm. Zeit. **41**, p. 22) on obtient du chloroforme. Avec l'hydrogène nais-

Digitized by Google

sant on peut successivement obtenir: $CHCl_3 \rightarrow C_2H_2Cl_2$ $—CClH_3 \rightarrow CH_4$ (v. a. Geuther, Ann. Ch. und Pharm. **107**, p. 212 et Besson, C. R. **118**, p. 1347).

Plusieurs métaux comme l'argent (H. Goldschmidt, B. Ch. G. **14**, p. 927), le cuivre (Radziszewski, B. Ch. G. **17**, p. 834) et l'aluminium (Besson, l.-c.) ont la même propriété; le premier produit est toujours l'hexachloro-éthane.

L'action de l'eau donne certainement du phosgène, mais ici le premier produit CCl_3OH sera si labile, qu'il se transformera directement en CCl_2O et HCl.

L'observation de Besson est aussi très remarquable (C. R. **115**, p. 1078), qui démontre qu'on peut remplacer un des atomes de Cl par l'iode en laissant en contact à 0° le chlorure avec de l'iodure d'aluminium, et celle de Klason (B. Ch. G. **20**, p. 2382) qui a réussi à isoler du $CCl_3.SCl$, comme un des produits intermédiaires dans l'action du tétrachlorure de carbone sur le soufre.

Partie Expérimentale.

La préparation des trois dichlorobenzènes dans un état assez pur a toujours quelques difficultés. A présent que l'o.chloronitrobenzène est un produit du commerce, celle de l'o.dichlorobenzène est la plus facile; cependant on obtient toujours pendant la réduction du dérivé nitré avec de l'étain et de l'acide chlorhydrique un peu de $Cl_2C_6H_3NH_2$ (1, 2, 4), p. d. f. 63°. Je me suis assuré qu'une telle substitution se rencontre aussi dans d'autres cas; l'o.bromonitrobenzène donne avec de l'étain et de l'acide chlorhydrique le dérivé trisubstitué $C_6H_3BrClNH_2$ (probablement 1, 2, 4), p. d. f. 66°, dont le dérivé acétylé se fond à 148°.

Avec de l'étain et de l'acide bromhydrique il se forme l'aniline bromée $Br_2C_6H_3NH_2$ (1, 2, 4), p. d. f. = 81° (v. Holleman. Ce Rec. **25**, p. 185 et surtout J. J. Blanksma. Ce Rec. **24**, p. 320 et **25**, p. 365—366).

M. J. Reiding (Thèse p. 62—65), qui s'est aussi occupé

Digitized by Google

de la préparation de l'ortho-dichlorobenzène par réduction etc. de l'orthochloro-nitrobenzène du commerce, mentionne que le produit obtenu était impur; il a aussi isolé, en fractionnant la chloro-aniline obtenue, un produit solide, qu'il pense être exclusivement de la p.chloro-aniline; il ne donne cependant pas de point de fusion. A ma demande, M. Reiding a eu l'obligeance de m'informer, qu'il n'avait pas étudié ce produit de plus près; il est très probable, qu'il avait aussi la dichloro-aniline sous les mains.

Le m.dichlorobenzène fut préparé selon la méthode de Chattaway et Evans (J. Ch. Soc. **69**, p. 848), modifiée par Reiding (l c. p. 24—32), et par transformation de la m.nitro-aniline de la manière ordinaire. Les deux méthodes me donnaient, après une purification soigneuse, un produit qui restait incolore même en l'exposant, pendant quelques mois, à la lumière diffuse. Le p.dichlorobenzène fut obtenu, soit en partant du p.chloronitrobenzène, soit par chloruration directe du chlorobenzène et congélation de la fraction de 171°—174°.

Le p.dibromobenzène enfin fut préparé par bromuration du bromobenzène.

Dans un mélange de 20 grammes de $AlCl_3$ avec un excès de chlorure de carbone on verse goutte à goutte et en chauffant légèrement au bain-marie une solution chlorocarbonique de 20 grammes de dichloro(bromo)benzène. La masse qui se colore fortement est continuellement agitée. Quand le dégagement d'acide chlorhydrique a cessé, on décompose par l'eau; la solution chlorocarbonique légèrement coloree est enlevée et le CCl_4 est évaporé au bain-marie. Il reste une huile visqueuse, qui est bouillie quelque temps avec un mélange d'acide sulfurique et d'acide acétique glacial, pour transformer les chlorures $R.CCl_3$ et $(R)_2CCl_2$ en acides ou cétones correspondants. Puis la plus grande partie de l'acide acétique est distillé à pression réduite; le reste est evaporé au bain-marie. Le résidu (principalement les dérivés tétrahalogénés symétriques de la

Digitized by Google

benzophénone) est extrait avec de la soude caustique diluée; la solution alcaline est acidulée et épuisée avec de l'éther; ce dissolvant chassé, le résidu est purifié par sublimation dans le vide.

C'est ainsi que j'ai obtenu quelques centigrammes des acides dichloro(bromo)benzoïques.

En partant de l'orthodichlorobenzène	:	$Cl_2C_6H_3 . COOH$	(1, 3, 4)	p. d f.	203°
„ „ du méta „	:	„	(1, 2, 4)	„	161°
„ „ du para „	:	„	(1, 2, 5)	„	157°
„ „ du paradibromobenzène	:	$Br_2C_6H_3.COOH$	(1, 2, 5)	„	154°

Des trois tétrachlorobenzophénones symétriques, qui sont ainsi obtenues avec des rendements excellents, la $(Cl_2C_6H_3)_2CO$ 2, 5, 2′, 5′ (p. d. f. 128°) est déjà connue. Norris et Green (Am. Chem. J. **26**, p. 498) l'ont préparée de la même manière.

Les isomères 2, 4, 2′, 4′ et 3, 4, 3′, 4′ fondent respectivement à 78° et à 142°; on peut les recristalliser par l'acétone, le tétrachlorure de carbone ou le benzène. Je veux dans une communication suivante donner quelques détails sur les propriétés chimiques de ces combinaisons, en rapport avec celles de quelques dérivés dichlorés de la benzophénone (viz. 4.4′, 2.4′, 3.4, et 2.4), que je viens de préparer pour ce but.

Digitized by Google

Sur la condensation des dérivés dihalogénés du benzène avec les chlorures d'acétyle et de benzoyle sous l'influence du chlorure d'aluminium.

(Contribution à la connaissance de la réaction de Friedel et Crafts)

(*IXième communication*),

PAR *M.* J. BÖESEKEN.

Introduction.

En général on a trouvé que les homologues du benzène agissent plus facilement que le benzène lui-même; c'est ainsi qu'on peut obtenir des produits diacétylés ou dibenzoylés du m-xylène, du mésitylène, etc., tandis que la benzène ne donne que l'acétophénone ou la benzophénone.

La réaction est au contraire beaucoup moins vive en partant des dérivés mono-halogénés, de telle sorte que pour préparer la p. iodo-acétophénone on a besoin d'un grand excès de chlorure d'acétyle pour faire entrer en réaction tout l'iodure de benzène.

Les dérivés dihalogénés du benzène n'ayant pas été étudiés sous ce rapport, j'ai tâché de les acétyler de la manière usuelle, c. à. d. en les chauffant avec un excès des chlorures d'aluminium et d'acétyle.

Nous avons, en mélangeant un dérivé benzénique quelconque avec les deux chlorures, un liquide dans lequel, à

Digitized by Google

une température donnée, peuvent avoir lieu deux réactions distinctes:

I La condensation de Friedel et Crafts,

$$R.C_6H_5 + CH_3COCl = RC_6H_4COCH_3 + HCl$$

II La réaction de Combes (C.R. 108, p. 816)

$$3CH_3COCl + AlCl_3 = CH_3COCH_2COCH_2COCl\ AlCl_3 + 2HCl$$

dont les vitesses seront généralement très différentes. A 0° la seconde réaction a lieu si lentement, qu'elle est totalement remplacée par la première, quand on part du benzène lui-même, d'un homologue, de l'anisol, du phénétol ou en général d'un dérivé du benzène avec des groupements qui accélèrent l'activité des autres atomes d'hydrogène dans le noyau benzénique.

Ceci n'est plus le cas quand le radical diminue cette activité et la vitesse de réaction peut être tellement affaiblie, qu'elle est égale ou moindre que celle de la réaction de Combes. Quand ces vitesses ne diffèrent que peu, on peut encore compter sur de bons rendements en opérant avec un excès du chlorure organique (ou du carbure), comme dans la synthèse de la p.iodoacétophénone à la température ambiante.

Mais quand cette vitesse est sensiblement en faveur de la réaction de Combes, il peut arriver que les quantités de cétone formées sont pratiquement nulles ou très minimes, et un changement de température n'aura probablement que peu d'effet, parce qu'un élèvement de la température accélère les deux réactions d'une manière analogue.

Dans la condensation des dérivés polyhalogénés avec le chlorure d'acétyle nous avons évidemment ce cas particulier. La réaction de Friedel et Crafts s'écoule si lentement, qu'on peut à peine trouver une trace d'une cétone $X_2C_6H_3COCH_3$, en opérant même avec un excès de cinq fois les quantités calculées de chlorure d'acétyle et de chlorure d'aluminium.

Seulement l'ortho- et le méta-dichlorobenzène forment un peu des acétophénones correspondantes, dont on peut aisément démontrer la présence en oxydant le produit obtenu (lavé

Digitized by Google

avec de la soude caustique pour enlever l'acétyl-acétone) avec du permanganate de potassium.

De 10 gr. de l'ortho-dichlorobenzène j'ai obtenu 0,260 gr. de $Cl_2C_6H_3COOH$ (1 . 3 . 4 .), p. d. f. 203°, c. à. d. 2 %;

de 10 gr. de méta-dichlorobenzène quelques milligrammes d'un acide se formaient (c. à. d. moins de 0,4 %), dont le p. de f. de 161° indiquait la configuration $Cl_2C_6H_3COOH$ (1 . 2 . 4).

Tous les autres poly-halogénobenzènes ne donnaient pas une trace d'un acide; ils ne subissaient donc aucune altération; le chlorure d'acétyle se condense donc seulement avec lui-même.

Que c'est certainement la réaction de Combes qui empêche plus ou moins celle de Friedel et Crafts, on peut le prouver en prenant pour chlorure d'acide un corps qui n'est pas si facilement décomposé que le chlorure d'acétyle. Le chlorure de benzoyle p. e., qui ne subit aucune altération avec le chlorure d'aluminium au dessous de 170°, donne avec des quantités moléculaires des dichloro- et des dibromobenzènes o. et m. des quantités de halogéno benzophénones très satisfaisantes.

Les dérivés para ne donnent cependant que des masses résineuses, ce qui n'est pas étonnant, parce que la température doit être portée au-dessus de 200° avant que le dégagement d'acide chlorhydrique ne commence.

Nous voyons donc que par l'introduction d'un deuxième atome d'halogène dans le benzène l'activité des autres atomes d'hydrogène est sensiblement amoindrie, mais quand le chlorure (bromure) organique (aussi bien l'halogénure d'acide que de benzène) n'est pas attaqué par le catalyseur avec une vitesse qui surpasse sensiblement celle de la réaction propre, celle-ci s'écoule normalement.

C'est pourquoi l'on peut remplacer deux atomes de chlore du tétrachlorure de carbone très réactif, mais stable envers le chlorure aluminique, par deux groupes

Digitized by Google

dihalogéno-phényle, même si cet halogène est le brome et placé en position para (v. huitième communication p. 8).

Partie Expérimentale.

Pour la préparation des dichlorobenzènes je renvoie à la communication précédente.

L'ortho-dibromobenzène est préparé en partant du $C_6H_4 . NO_2 . Br$ (1, 2). Ce corps est obtenu par nitration du bromobenzène à 50°; le produit obtenu, formé principalement par les deux isomères p. et o., est traité à chaud avec de l'essence de pétrole, dans laquelle l'ortho est facilement soluble (Holleman, ce Recueil XIX p. 375).

Le méta-dibromobenzène est obtenu du $C_6H_4 . NO_2 . Br$ 1, 3, qui peut être préparé en faisant agir du brome sur le nitrobenzène à 130° en présence de tournure de fer (Wheeler et Mac Farland. Cent. Bl. 1897, II, p. 32). Il se forme toujours un peu d'hexabromobenzène; le groupe NO_2 est donc partiellement enlevé sous l'influence du catalyseur.

Il est remarquable que le bromure d'aluminium, qui est en général un catalyseur beaucoup plus énergique que le sel ferrique, accélère très peu la bromuration du nitrobenzène à 130°. Il est vrai qu'il forme avec les corps nitrés des combinaisons moléculaires relativement stables; on peut donc penser à une paralysation partielle du catalyseur, mais il est aussi possible que les halogénures de fer, en accélérant les chlorurations (bromurations), exercent alors une action catalytique spécifique (différente de celle du sel aluminique), qui sera peut-être en rapport avec la dissociation du catalyseur lui-même: $FeBr_3 = FeBr_2 + Br$ [1]). Le

[1]) Comme introduction à une recherche quantitative sur l'influence relative de $FeBr_3$ et $AlCl_3$ j'ai déjà fait quelques expériences qui semblent confirmer la seconde supposition (v. H. Goldschmidt et H. Larsen Zeitschr. f. phys. Ch. 48, p. 424 et v. d. Laan, Thèse sur la bromuration du toluène, p. 59—62; Ce Recueil XXVI p. 46).

Digitized by Google

para-dibromobenzène est obtenu par bromuration du monobromobenzène en présence d'un peu de chlorure d'aluminium; par sa petite solubilité dans l'alcool froid on peut le purifier très aisément.

Action du chlorure d'acétyle sur les dihalogéno-benzènes.

10 Grammes des halogénobenzènes sont bouillis avec un grand excès (30 gr.) de chlorure d'acétyle et de chlorure d'aluminium (30 gr.), jusqu'à ce que le dégagement d'acide chlorhydrique ait cessé; le produit obtenu est décomposé avec de l'eau glacée pour enlever le chlorure aluminique et l'acide acétique. La masse insoluble est lavée avec de la soude caustique diluée, qui enlève l'acétyl-acétone; le reste est bouilli avec une solution diluée de permanganate de potassium, qui est versé goutte à goutte dans le liquide bouillant, jusqu'à ce que la couleur persiste quelque temps. Seulement avec l'ortho- et le métadichlorobenzène les quantités de l'oxydant employées indiquent la présence d'un peu des dichloro-acétophénones, qui sont transformées de cette manière en acides dichlorobenzoïques. Je les ai isolés, dosés et identifiés par leurs points de fusion (v. partie générale). Il est intéressant qu'avec l'ortho-dichlorobenzène il se forme relativement beaucoup plus d'acétophénone qu'avec son isomère. L'acétyle qui substitue par préférence l'atome d'hydrogène, placé en para par rapport à un des groupes qui se trouvent dans le noyau benzénique, doit se placer dans le second cas à côté d'un atome de chlore, qui exerce donc probablement une action perturbatrice stérique. C'est vraisemblablement une des raisons pourquoi dans toutes les substitutions les quantités para sont plus grandes que celles de l'isomère ortho, et que le para-dichlorobenzène n'est pas acétylé ou même benzoylé [1]).

---

[1]) v. Montagne, R. XXV. p. 384.

Digitized by Google

Action du chlorure de benzoyle sur les dihalogénobenzènes.

Le chlorure de benzoyle est mélangé avec son poids du dérivé benzénique, puis une molécule du catalyseur est introduite en petites quantités et en refroidissant. Celui-ci se dissout sous formation du produit d'addition $C_6H_5COCl . ACl_3$.

Ce mélange est alors chauffé soigneusement dans un bain d'air d'abord à 110°, puis à 140° pour les dichloro-benzènes, à 170° pour les dérivés bromés, jusqu'à ce que la quantité d'acide chlorhydrique dégagée soit environ une molécule.

Le produit sirupeux de la réaction est versé dans de l'eau froide; après la décomposition on chasse l'halogénobenzène inattaqué par un courant de vapeur d'eau; le résidu est la dichloro-(bromo)benzophénone fortement colorée.

Ces substances sont purifiées par une distillation à pression réduite et quelques cristallisations dans l'alcool ou l'éther de pétrole (pour les isomères méta).

C'est ainsi que j'ai préparé avec un rendement excellent (80 à 90 %)

la dichlorobenzophénone	(2, 4) . .	p. d. f.	52°,
„ „	(3, 4) . .	„	102°,
„ dibromobenzophénone	(2, 4) . .	„	47° (rend. ± 40 %),
„ „	(3, 4) . .	„	119° („ ± 60 %).

Le paradichloro-(bromo)benzène n'était pas attaqué sous les conditions décrites. A 200° un dégagement de gaz chlorhydrique avait bien lieu, mais le produit n'était qu'une masse noire et goudronneuse, dont je n'ai pu isoler aucun corps cristallisé.

Je veux donner dans une communication suivante la description des propriétés de ces dérivés de la benzophénone (v. aussi la VIIIième communication). Ils méritent quelque intérêt au point de vue de l'influence de la place de l'atome d'halogène sur le groupe carbonyle.

2e Laboratoire chimique de l'Université de Groningue.

Digitized by Google

Différences individuelles dans la teneur en alcaloïdes des plantes de coca,

PAR *M.* A. W. K. DE JONG.

Ce travail a été exécuté dans le but de déterminer, si les différences individuelles dans la teneur en alcaloïdes sont suffisamment grandes pour oser espérer un profit d'une sélection des plantes de coca. Il va sans dire que, si la réponse est affirmative, il sera nécessaire de constater aussi, que les propriétés avantageuses sont héréditaires.

Pour le planteur la plante qui donne la plus grande quantité d'alcaloïde pendant un temps déterminé sera celle qu'il préférera. La quantité d'alcaloïdes qu'on obtient dépend de la production de feuilles et de la quantité d'alcaloïde qui se trouve dans ces feuilles cueillies. La production de feuilles dépend à son tour du nombre des feuilles cueillies pendant ce temps déterminé, et du poids moyen des feuilles cueillies.

Si la teneur des feuilles en alcaloïdes, exprimée en pour-cents, est $= a$, le poids moyen d'une feuille cueillie $= g$ et le nombre des feuilles $= b$, la quantité d'alcaloïde produite par la plante est égale à $\frac{a \times g \times b}{100}$.

Digitized by Google

Comme il résulte de ce calcul, la production d'alcaloïde dépend de la méthode de la cueillaison. Le but étant seulement de comparer la production des alcaloïdes par les plantes, la méthode qui est suivie est indifférente, si toutes les plantes sont traitées d'une manière égale.

Pour déterminer $\frac{a \times g \times b}{100}$ différentes voies peuvent être suivies, dont les deux suivantes ont de l'intérêt pour nous.

A. On détermine la teneur en alcaloïdes des feuilles cueillies a et le poids des feuilles $g \times b$.

B. On détermine la teneur moyenne en alcaloïdes des feuilles cueillies $\frac{a \times g}{100}$ et le nombre des feuilles b.

La teneur en alcaloïdes des feuilles.

Comme nous l'avons déjà indiqué, il est nécessaire, pour comparer la production en alcaloïdes, d'opérer lors du cueillage de la même manière pour toutes les plantes. La teneur en alcaloïdes variant avec l'âge des feuilles, on doit cueillir des feuilles d'un âge égal. Au commencement de ce travail je me suis servi des cinq plus jeunes feuilles, parce qu'on cueille ordinairement de cette manière. On pourrait maintenant attendre jusqu'à ce qu'on eût de chaque plante une quantité suffisante de feuilles pour une détermination quantitative; la recherche coûterait cependant alors trop de temps. On peut atteindre aussi le but indiqué, quand on connaît les plantes qui possèdent la plus grande quantité d'alcaloïde et la plus petite, car il sera alors facile de trouver par quelques déterminations quantitatives entre quelles limites la teneur en alcaloïde varie. Il n'est donc pas nécessaire de travailler quantitativement au commencement; j'ai pu me servir de la méthode colorimétrique suivante, qui permet d'indiquer en peu de temps les échantillons qui possèdent la plus grande quantité d'alcaloïde et la plus petite.

Digitized by Google

Les feuilles cueillies furent séchées sur de la chaux vive et ensuite pulvérisées. On pèse de chaque échantillon 0.1 gr., qui est introduit dans un petit ballon. Ensuite deux gouttes de potasse caustique $^1/_{10}$ n. et 10 c. c. d'éther sont additionnés. Le ballon bouché est agité de temps en temps et après 24 heures la solution éthérique est versée dans un entonnoir à robinet. On ajoute encore deux fois de l'éther dans le ballon. La solution éthérique est agitée avec 50 c. c. et ensuite avec 25 c. c. d'acide chlorhydrique de 0.025 %. Les solutions chlorhydriques réunies sont portées à 250 c. c. par l'addition d'acide chlorhydrique de 0.025 %. Des solutions ainsi obtenues 20 c. c. sont versés dans des tubes d'essai d'une largeur égale. Dans chaque tube on ajoute 0.5 c. c. d'une solution de Mayer, et les troubles qui se forment sont comparés après deux heures environ.

On trouva que de dix plantes le numéro 8 a donné le plus fort trouble; après lui vint le numéro 5; le trouble du numéro 7 était le plus petit, tandis que les autres ne différaient que peu.

Ensuite on a ajouté à des quantités égales des solutions chlorhydriques 1 c. c. de la solution de Mayer. Le résultat était le même.

Pour déterminer si la méthode suivie ne donne pas lieu à des fautes, on s'est procuré des solutions nouvelles des échantillons, qui ont été comparées comme on l'a indiqué. On a obtenu les mêmes résultats.

Il était ensuite nécessaire de déterminer, si la manière de cueillir pouvait occasionner des fautes. Pour s'en rendre compte de nouveaux échantillons furent cueillis. Le résultat obtenu par la méthode colorimétrique fut, que le numéro 8 donna le plus fort trouble, le numéro 5 le suivit, les numéros 1, 6 et 10 étaient les moins troubles, tandis que les autres ne différaient que peu.

Il est très difficile de cueillir des feuilles d'un âge égal, parce qu'il n'y a pas de signe caractéristique qui marque l'âge. Si toutes les plantes avaient des feuilles également

Digitized by Google

grandes, on pourrait faire usage des scions, dont la feuille au sommet est également grande. Les feuilles des plantes de coca diffèrent cependant beaucoup en grandeur, comme on le verra dans la suite.

On n'a donc pas obtenu de nombre constant pour les pour-cents en alcaloïde en cueillant les cinq feuilles du sommet du scion. La cause en peut être: 1°. parce qu'on n'a pas toujours cueilli des feuilles d'un âge égal; 2°. parce que les feuilles d'une plante diffèrent en grandeur entre elles et que l'alcaloïde ne croît pas, ou pas proportionnellement à la feuille.

Les feuilles d'une plante de coca différant en grandeur, on peut poser la question, quel nombre est constant pour une plante, les pour-cents en alcaloïde ou la quantité de celui-ci que contient un scion. Par conséquent se forme-t-il dans chaque feuille du sommet d'un scion une quantité égale d'alcaloïde, ou les feuilles d'un scion, qui sont plus grandes que celles des autres scions, contiennent-elles aussi la quantité la plus grande d'alcaloïde. L'expérience suivante a donné la réponse. Pour éviter autant que possible des fautes de cueillage, les feuilles 3—7 des scions d'une seule plante ont été cueillies. Comme nous l'avons prouvé dans un mémoire précédent [1]), la quantité d'alcaloïde dans ces feuilles est constante ou presque constante; quand on prend donc par erreur la feuille 2 ou 8, cela ne fera que peu de différence dans la quantité d'alcaloïde. Les scions avec 7 feuilles furent pesés, assortis selon leur poids et les cinq feuilles (3—7) séchées sur la chaux vive et pesées. Le poids des scions avec 7 feuilles d'une plante différa de 0.7 gr. — 1.15 gr. (fraîchement cueillis), celui des 5 feuilles (3—7) de 0.137 gr. — 0.201 gr. (séchées sur de la chaux vive). On voit par ces chiffres qu'il y a des différences notables entre le grandeur des feuilles d'une plante

---

[1]) Ce Recueil XXV, 233.

Digitized by Google

de coca. Alors deux séries de déterminations colorimétriques furent exécutées; l'une avec 0.1 gr. des échantillons; l'autre avec des quantités qui étaient proportionnelles au poids des feuilles (3—7); chaque solution mesura 100 c. c. Des 5 échantillons de 0.1 gr. 3 étaient égaux, tandis qu'ils ne différaient que peu des deux autres, dont les feuilles avaient un poids plus petit. Les solutions obtenues avec des quantités proportionnelles au poids des feuilles donnèrent de grandes différences en faveur du poids le plus grand. Il en résulte que la quantité d'alcaloïde des feuilles 3—7 des différents scions d'une plante n'est pas un membre constant, ce qui est bien le cas avec les pour-cents en alcaloïde. Quand un scion se développe robustement, il se produit aussi plus d'alcaloïde dans la feuille du sommet (la seule feuille dans laquelle l'alcaloïde se forme).

Il va sans dire que, si l'on fait cueillir les feuilles 3—7 des différents scions d'une plante, les différences en poids entre les séries ne seront pas si grandes que celles trouvées ci-dessus, parce qu'on a eu soin de prendre des feuilles qui diffèrent beaucoup en poids.

En voici la preuve. Des 10 plantes déjà indiquées 20 (et aussi une fois 50) séries des feuilles 3—7 ont été cueillies à différents moments:

Numéro de la plante.	Poids de 20 séries de feuilles (3—7) séchées sur de la chaux vive.			Poids de 20 séries (3—7) calculés de 50 séries de feuilles, séchées sur de la chaux vive.
1	1.73 gr.	1.47 gr.	1.57 gr.	1.70 gr.
2	2.04 „	2.— „	2.18 „	2.02 „
3	1.78 „	1.65 „	1.84 „	1.75 „
4	1.90 „	1.92 „	1.77 „	1.92 „
5	1.32 „	1.49 „	1.45 „	1.35 „
6	1.82 „	1.72 „	1.68 „	1.84 „
7	1 91 „	1.77 „	1.79 „	1.97 „
8	1.57 „	1.69 „	1.55 „	1.50 „
9	1.60 „	1.55 „	1.47 „	1.73 „
10	1.80 „	1.52 „	1.92 „	1.81 „

Digitized by Google

La teneur en alcaloïde de ces échantillons peut être déterminée approximativement par la méthode colorimétrique, en faisant usage d'une solution d'une teneur connue. On peut se procurer cette solution en traitant comme les autres un échantillon de feuilles, dont la teneur en alcaloïde a été déterminée par la méthode ordinaire. Par addition d'acide chlorhydrique de 0.025 % on obtient des solutions de teneur différente.

On a obtenu les résultats suivants:

Numéro de la plante.	Poids de 20 séries de feuilles (3—7) séchées sur de la chaux vive.	Pour-cents d'alcaloïde trouvés.
1	1.73	1.50
2	2.04	1.75
3	1.78	1.75
4	1.90	1.50
5	1.32	2.80
6	1.82	1.50
7	1.91	1.50
8	1.57	2.20
9	1.60	1.80
10	1.80	1.50

Le numéro 5, dont la feuille est la plus petite, a la teneur la plus grande en alcaloïdes. Comme nous l'avons cependant déjà indiqué, le profit qu'on peut tirer d'une plante ne dépend pas seulement des pour-cents en alcaloïdes, mais aussi de la quantité et du poids des feuilles.

Quantité et poids des feuilles produites.

Pour comparer la quantité et le poids des feuilles produites par différentes plantes, on doit partir d'un état qui est le même pour toutes les plantes. On a choisi l'état dans lequel celles-ci ne possèdent pas de feuilles. Elles ne sont pas cependant toutes dans une condition égale, parce

Digitized by Google

qu'elles ne forment pas un nombre égal de scions. Les plantes étant de nouveau feuillées, les feuilles sont cueillies avec les scions formés; ensuite le nombre des scions et des feuilles est compté et le poids de celles-ci est déterminé. Voici le résultat.

Numéro de la plante.	Feuilles + scions.		Nombre des scions.	Nombre des feuilles.
	Fraîchement cueillis.	A l'état sec.		
1	190 gr.	40.7 gr.	433	2611
2	323 „	74.5 „	419	4610
3	216 „	39.4 „	317	3204
4	455 „	108.— „	709	6536
5	254 „	55.— „	497	5124
6	294 „	54.— „	661	4456
7	187 „	41.— „	249	2596
8	377 „	76.8 „	437	5367
9	265 „	49.— „	400	4720
10	260 „	54 — „	431	3095

Il est impossible de comparer sans plus les plantes qui possèdent un nombre différent de scions; il va sans dire, qu'une plante avec un plus grand nombre de scions formera, quand elle ne croît pas plus lentement, aussi un plus grand nombre de feuilles et par conséquent un plus grand poids de celles-ci à l'état sec. Dans ce raisonnement on fait abstraction des sels inorganiques qui sont nécessaires pour la formation des substances organiques. Donc dans le cas où toutes les plantes croîtraient également vite, il y aurait un rapport constant entre le nombre des feuilles ainsi que le poids de celles-ci à l'état sec et le nombre des scions, pourvu que les circonstances fussent aussi égales que possible. Il sera donc possible de voir si les plantes croissent également vite, en les plaçant en file selon le nombre de leurs scions:

Digitized by Google

Numéro de la plante	Nombre des scions.	Substance sèche.	Nombre des feuilles.
4	709	108 gr.	6536
6	661	54 „	4456
5	497	55 „	5424
8	437	76.8	5367
1	433	40.7 „	2611
10	431	54.— „	3095
2	419	74.5 „	4610
9	400	42.— „	4720
3	317	39.4 „	3204
7	249	41.— „	2596

Les plantes 8 et 2 ont produit une quantité de substance sèche plus grande que leurs voisines, non seulement que celles avec un nombre plus petit de scions, mais celles aussi avec un nombre plus grand. Le nombre des feuilles produites donne le même résultat, surtout pour ce qui concerne le numéro 8, moins pour 2. La cause en doit être cherchée peut-être dans la grandeur de la feuille du sommet; quand celle-ci est très petite, elle n'est pas comptée. Ces expériences ont été répétées avec ces dix plantes.

Numéro de la plante.	Nombre des scions.	Substance sèche.	Nombre des feuilles.
4	889	31.5 gr.	3600
6	700	27.— „	2960
5	600	18.— „	2410
8	553	20.5 „	2603
1	400	17.5 „	1700
10	381	16.6 „	1496
7	350	17.2 „	1510
2	300	16.2 „	2130
3	300	14.8 „	1400
9	240	16.2 „	1554

Digitized by Google

Il résulte aussi de ces expériences, que les plantes 8 et 2 croissent plus vite que leurs voisines, quoique le résultat ne soit pas aussi décisif que celui du premier tableau, parce que les plantes n'ont pas encore formé une si grande quantité de feuilles. Du premier tableau on peut voir, que 8 et 2 ont formé plus de substance sèche que les autres. Exception doit être faite cependant pour 4; on ne peut déduire ni du premier tableau ni du second si la plante 4 croît plus vite ou plus lentement que les autres. En répétant ces expériences, il sera possible d'obtenir aussi pour 4 un résultat décisif.

Ainsi il ressort de ces expériences, qu'il des différences en production d'alcaloïde entre les plantes de coca, et que la force végétative des plantes n'est pas égale. Maintenant reste à déterminer si, dans la génération suivante, les meilleures plantes garderont leurs excellentes propriétés.

Buitenzorg (Java), Juillet 1907.

Digitized by Google

Bromuration et nitration de phénols méta-substitués [1]),

PAR *M.* J. J. BLANKSMA.

Il y a quelques années [2]) j'ai démontré que le m-nitrophénol et le 3-5-dinitrophénol fournissent par nitration le tétra- et le penta-nitrophénol. Il en résulte que les groupes nitro en position méta n'empêchent pas l'introduction de trois autres groupes en position ortho et para par rapport au groupe OH.

J'ai tâché à présent d'augmenter ces deux cas avec quelques autres, et j'ai donc examiné la bromuration et la nitration de quelques phénols méta-substitués, e. a.

$C_6H_3 . OH . AzO_2$ (CH_3, OH, OCH_3, OC_2H_5, Cl, Br.) 1 . 3 . 5.

La plupart de ces corps étant inconnus jusqu'ici, j'ai dû les préparer d'abord.

Préparation des phénols m-substitués.

Le 5-nitro-m-crésol a été préparé déjà par NEVILE et WINTHER [3]). On se procure par réduction du 3-5-dinitrotoluène le 5-nitro-3-aminotoluène, et dans ce corps le groupe

---

[1]) Voir la communication à l'académie des Sciences d'Amsterdam du 29 Sept. 1906.

[2]) Ce Rec 21, 241 (1902).

[3]) Ber. 15, 2986 (1882).

Digitized by Google

AzH_2 est remplacé par OH suivant les indications de N. et W., ou en appliquant à la 5-nitro-m-toluidine la recette, qui a été donnée par BANTLIN [1]) pour obtenir le m-nitrophénol en partant de la m-nitraniline. Cette recette a été employée aussi pour la préparation des autres phénols m-substitués. On opère donc ainsi.

On dissout 5 gr. de 5-nitro-m-toluidine dans 10 c.c. d'acide sulfurique concentré et 30 c. c. d'eau, et l'on refroidit par de la glace. Ensuite on ajoute par petites portions une solution de 2.5 gr. de nitrite de sodium. La solution diazotée est versée dans 50 c. c. d'acide sulfurique dilué (10%), qui est chauffé au bain-marie. Il se dégage de l'azote et après une heure de chauffage on filtre pour éliminer un peu de résine. Après le refroidissement il se dépose un précipité floconneux qui est essoré à la trompe. Pour augmenter le rendement on épuise l'eau-mère avec de l'éther.

Le corps obtenu est purifié par recristallisation dans de l'eau ou de l'alcool dilué, et séché dans un exsiccateur sur de l'acide sulfurique. Il fond alors à 90°. La plupart des nitrophénols substitués a la propriété d'attirer de l'eau de l'atmosphère, ce qui abaisse notablement le pt. de f.

On prépare l'éther méthylique du 5-nitro-m-crésol en traitant le 5-nitro-m-crésol avec du sulfate diméthylique suivant les indications qu'a données M. VERMEULEN [2]) pour obtenir l'éther diméthylique de la 5-nitrorésorcine; donc: 5 gr. de 5-nitro-m-crésol sont traités avec 7 c. c. de sulfate diméthylique et 15 à 20 c. c. de soude caustique 5 N. Le corps obtenu est recristallisé dans de l'alcool; il forme des cristaux presque incolores, pt. de f. 70°.

L'éther méthylique de la 5-nitrorésorcine est préparé en partant de la méthoxynitraniline 1.3.5, et en appli-

---

[1]) Ber. **11**, 2100 (1878).
[2]) Ce Rec. **25**, 27 (1906).

Digitized by Google

quant la recette citée de BANTLIN, ou aussi facilement d'après les indications de M. VERMEULEN. [1]).

La combinaison obtenue est transformée en 5-nitrorésorcine par le chauffage avec de l'acide chlorhydrique de 30% pendant six heures à 165°. Après le refroidissement le tube contient des cristaux et une petite quantité d'une masse charbonneuse. On ajoute un peu de noir animal, on filtre et évapore au bain-marie pour chasser l'acide chlorhydrique. Le résidu est recristallisé dans de l'eau. Les cristaux obtenus sont séchés pendant deux heures à 105° pour éliminer l'eau; ils fondent alors à 158°.

On se procure ce corps aussi facilement en partant du dinitrophénol symétrique. Cette combinaison est réduite avec de l'hydrogène sulfuré en solution alcoolique [2]). Après la réduction on évapore l'alcool et recristallise le résidu dans de l'eau. On obtient alors des cristaux jaunes, pt. d. f. 165°, du 5-nitro-3-aminophénol.

Analyse. 0.156 gr. ont donné 25.2 c. c. d'Az à 21° et 764 mm.
Trouvé: Az 18.5; calculé pour $C_6H_6O_3Az_2$: 18.1.

Pour remplacer dans ce corps le groupe AzH_2 par OH il vaut mieux le dissoudre dans de l'acide chlorhydrique que dans de l'acide sulfurique. Ayant ajouté le nitrite de sodium, on chauffe pendant quelques minutes et ensuite on évapore au bain-marie. L'acide chlorhydrique étant chassé ainsi, on élimine le NaCl par un peu d'eau et recristallise le résidu dans de l'eau; il fournit de longs cristaux, pt. d. f. 158°, de la 5-nitro-résorcine, identique au corps décrit ci-dessus.

L'éther monoéthylique de la 5-nitrorésorcine est préparé en partant de l'éthoxynitraniline 1.3.5 [3]) suivant les recettes citées de BANTLIN ou de VERMEULEN. Après le refroidissement la solution se trouble, mais ne dépose pas de

---

[1]) Ce Rec. 25, 27 (1906).
[2]) Cf. ce Rec. 24, 43 (1905).
[3]) Ce Rec. 24, 44, (1905).

Digitized by Google

précipité floconneux; il faut donc épuiser la solution avec de l'éther. Le corps obtenu fond après recristallisation dans de l'eau à 80°.

L'éther méthylique du 3-chloro-5-nitrophénol prend naissance en substituant dans le 3-amino-5-nitranisol le groupe AzH_2 par Cl suivant SANDMEYER.

On dissout 5 gr. du 5-nitro-3-aminoanisol dans 20 c. c. d'acide chlorhydrique de 25% et 20 c. c. d'eau; on refroidit par de la glace et l'on ajoute par petites portions une solution de 2.5 gr. de $NaAzO_2$: la solution diazo est versée dans une solution bouillante de 3 gr. de chlorure de cuivre dans 20 c. c. d'acide chlorhydrique de 38%; une effervescence d'azote a lieu; on chauffe encore pendant une demi-heure au bain-marie et on dilue avec de l'eau; il se forme alors un précipité qui est recristallisé dans de l'alcool en ajoutant un peu de noir animal. Il se dépose des cristaux incolores au pt. d. f. 101°; le corps obtenu est le méthoxychloronitrobenzène 1.3.5. Ce corps a été préparé déjà par M. DE KOCK [1]) par l'action du méthylate de sodium sur le chlorodinitrobenzène 1.3.5; il a trouvé le pt. d. f. 91°.

Ce corps est saponifié par chauffage avec de l'acide chlorhydrique de 30% en tube scellé pendant 6 heures à 165°. Le phénol obtenu est purifié par dissolution dans une lessive de soude et par précipitation par de l'acide chlorhydrique, et un séchage à 105°. Il fond alors à 147°. On peut le purifier aussi par sublimation.

Analyse. 0.1208 gr. ont donné 0.1032 gr. d'AgCl.
Trouvé: Cl 21,1; calculé pour $C_6H_4O_3AzCl$: 20.4.

C'est le 3-chloro-5-nitrophénol.

Le méthoxybromonitrobenzène 1.3.5 se prépare d'après SANDMEYER d'une manière tout à fait analogue à la combinaison chlorée.

---

[1]) Ce Rec. 20, 113.

Digitized by Google

On dissout 5 gr. de 3-amino-5-nitranisol dans 10 c. c. d'acide bromhydrique de 48% et 20 c. c. d'eau; on refroidit par de la glace et l'on ajoute 2.5 gr. de $NaAzO_2$; on verse la solution diazo dans une solution bouillante de 3 gr. de CuBr dans 15 c. c. d'acide bromhydrique de 48%, on chauffe encore pendant un quart d'heure, puis l'on verse dans l'eau. Le précipité est recristallisé dans de l'alcool bouillant; il fournit des cristaux incolores au pt. d. f. 88° du méthoxybromonitrobenzène 1 . 3 . 5.

Ce corps est saponifié avec de l'acide chlorhydrique, tout comme la combinaison chlorée analogue; on obtient alors le 3-bromo-5-nitrophénol au pt. d. f. 145° sous forme de cristaux jaune-clair. Aussi ce corps peut être purifié par sublimation; on obtient alors de minces cristaux, ayant l'odeur de l'iodoforme.

Analyse. 0.165 gr. ont donné 0.1432 gr. d'AgBr.
Trouvé: Br 36.9; calculé pour $C_6H_4O_2AzBr$: 3.67.

Le 3-5-dichlorophénol prend naissance par la substitution du groupe AzH_2 dans la 3-5-dichloro-aniline par OH; le dernier corps a été préparé en réduisant le dichloronitrobenzène 1 . 3 . 5 avec du fer et de l'acide sulfurique d'après les indications de M. Holleman [1]). On dissout 5 gr. de 3-5-dichloraniline dans un mélange de 10 c. c. d'acide sulfurique et 60 c. c. d'eau; on refroidit par de la glace et l'on ajoute une solution de 2,5 gr. de $NaAzO_2$. On verse cette solution dans 500 c. c. d'acide sulfurique dilué (1 : 10) et l'on chauffe pendant deux heures au bain-marie; après le chauffage on filtre, refroidit et épuise avec de l'éther.

On sèche l'éther avec du sulfate de soude anhydre, on chasse l'éther et distille le résidu. Le point d'ébullition du corps obtenu est de 233° à 757 mm.; le déstillat se solidifie bientôt et fond après recristallisation dans de l'essence

---

[1]) Ce Rec. 23, 365; 25, 186.

Digitized by Google

de pétrole à 68°. Les cristaux obtenus de 3. 5. dichlorophénol sont incolores; il se dissolvent facilement dans de l'alcool; ils ont l'odeur particulière des phénols halogénés.

Analyse. 0.121 gr. ont donné 0.214 gr. d'AgCl.
Trouvé: Cl 43.7; calculé pour $C_6H_4OCl_2$: 43.6.

L'éther méthylique de ce phénol se forme par l'action du sulfate diméthylique suivant la recette de VERMEULEN l. c. (5 gr. de phénol, 7 c. c. de sulfate diméthylique et 20 c. c. de soude caustique aqueuse 5 N.) Le méthoxy-dichlorobenzène 1 . 3 . 5 prend bientôt naissance et est recristallisé dans de l'alcool; il fournit des cristaux incolores au pt. d. f. 39°. Il se dissout bien dans de l'essence de pétrole.

Analyse. 0.103 gr. ont donné 0.168 gr. d'AgCl.
Trouvé: Cl 40.3; calculé pour $C_7H_6OCl_2$: 40.1.

Le 3-5-dibromophénol se prépare d'un manière tout à fait analogue à la combinaison chlorée en partant de la 3-5-dibromaniline, préparée d'après M. HOLLEMAN [1]). Le corps obtenu est recristallisé dans de l'essence de pétrole; il forme des cristaux incolores, pt. d. f. 81°, et répand l'odeur intense qui est propre aux phénols halogénés. La combinaison a déjà été préparée d'une autre manière par BLAU [2]) qui donne comme pt. d. f. 76.5°.

Son éther méthylique se prépare au moyen du sulfate diméthylique; il forme des cristaux incolores, qui fondent après recristallisation dans de l'alcool à 40°. BLAU [2]), qui a préparé ce corps par l'action du méthylate de sodium sur le tribromobenzène symétrique, donne le pt. d. f. 37°.

Analyse. 0.1322 gr. ont donné 0.1862 gr. d'AgBr.
Trouvé: Br 60.—; calculé pour $C_7H_6OBr_2$: 60.1.

---

[1]) Ce Rec. 25, 196 (1906.)
[2]) Monatshefte für Chemie 7, 630. BEILSTEIN Handbuch II 673.

Digitized by Google

Bromuration des phénols m-substitués.

On connaît déjà un assez grand nombre de cas où il a été prouvé, que les phénols m-substitués peuvent être bromurés par l'action de l'eau bromée, aussi facilement que le phénol lui-même. Les phénols décrits ci-dessus montrent la même propriété. On n'a qu'à les dissoudre dans de l'eau et ajouter un petit excès d'eau bromée pour introduire trois atomes de brome. Ces combinaisons se déposent comme des précipités floconneux; elles peuvent être recristallisées dans de l'alcool éthylique ou de l'alcool dilué, et forment des cristaux incolores. Le 5-nitro-m-crésol fournit ainsi le 2-4-6-tribromo-5-nitro-m-crésol, pt. d. f. 152°.

Analyse. 0.1022 gr. ont donné 0.1466 gr. d'AgBr.
Trouvé: Br 61.—; calculé pour $C_7H_4O_3AzBr_3$: 61.5

Par bromuration du méthoxynitrophénol 3.5.1, le 2.4.6. tribromo-5-nitro-3-méthoxyphénol prend naissance, pt. d. f. 108°.

Analyse. 0.107 gr. ont donné 0.1502 gr. d'AgBr.
Trouvé: Br 59.8; calculé pour $C_7H_4O_4AzBr_3$: 59.1.

L'éthoxynitrophénol 3.5.1 donne par l'action de l'eau bromée le 2-4-6-tribromo-5-nitro-3-éthoxyphénol, pt. d. f. 98°.

Trouvé: Br 56.6; calculé pour $C_8H_6O_4AzBr_3$: 57.1.

De la même manière résulte de l'action de l'eau bromée sur la 5-nitro-résorcine la 2-4-6-tribromo-5-nitrorésorcine, pt. d. f. 152°.

Trouvé: Br 40.5; calculé pour $C_6H_2O_4AzBr_3$: 40.8.

Le 3-chloro-5-nitrophénol est transformé en 2-4-6-tribromo-3-chloro-5 nitrophénol, pt. d. f. 143°, et le 3-bromo-5-nitrophénol fournit le 2-3-4-6-tétrabromo-5-nitrophénol, pt. d. f. 160°.

Analyse. 0.1312 gr. ont donné 0.2154 gr. d'AgBr.
Trouvé: Br 70.—; calculé pour $C_6HO_3AzBr_4$: 70.3.

Ensuite le 3-5-dichlorophénol m'a donné par l'action de

Digitized by Google

l'eau bromée le 3-5-dichloro-2-4-6-tribromophénol, pt. d. f. 183°, tandis que le 3-5-dibromophénol est transformé de la même manière en pentabromophénol, pt. d. f. 225°.

Trouvé: Br 82.3: calculé pour C_6HOBr_5: 81.8.

Le pentabromophénol est un corps déjà connu, obtenu par l'action du brome sur le 2-4-6-tribromophénol à 210° [1]), mais, à ce que je sais, ce corps n'avait pas encore été préparé de la manière indiquée ici.

D'une manière tout analogue dans le 3-5-dichlorophénol trois atomes de chlore sont introduits par l'action de l'eau chlorée. On obtient bientôt un précipité floconneux en ajoutant la quantité calculée d'eau chlorée à une solution aqueuse de 3-5-dichlorophénol.

Après recristallisation dans de l'alcool on obtient des cristaux incolores du pentachlorophénol, pt. d. f. 181°.

Trouvé: Cl 66.—; calculé pour C_6HOCl_5: 66.6.

Ce corps a été préparé déjà selon une autre manière [2]).

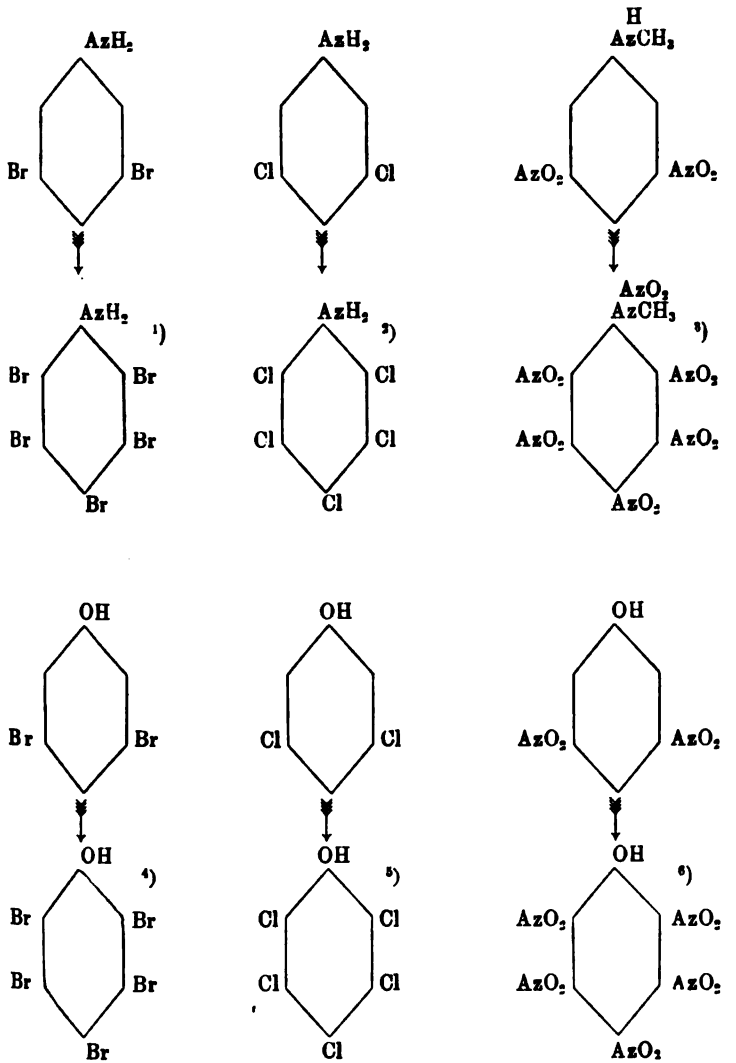
Remarque. Déjà en 1874 Körner avait observé que la 3-5-dibromaniline fournit par bromuration la pentabromaniline, tandis qu'en 1882 Langer avait démontré que par chloruration de la 3-5-dichloraniline la pentachloraniline prend naissance. J'avais été frappé de ce que cette méthode si facile pour obtenir des dérivés penta-substitués de l'aniline en partant des dérivés 3-5-substitués, n'avait pas été appliquée aux phénols. Ces réactions ont été exécutées à présent avec succès. On compare le schéme:

---

[1]) Beilstein. Handbuch II. 675. 3ième. éd.

[2]) Beilstein II 671. Supplément II 371.

Digitized by Google



---

[1]) Körner. Gazz. chim. ital. 4, 368 (1874). Chem. Jahresber. 1875, 344.

[2]) Langer. Liebig's Ann. 215, 120. Ber. 15, 1330 (1882).

[3]) Blanksma. Ce Rec. 21, 266 (1902). (Pour protéger le groupe AzH_2 pendant la nitration le groupe CH_3 a été introduit).

[4]) et [5]) „ Ce mémoire.

[6]) „ Ce Rec. 21, 262.

Digitized by Google

D'abord l'expérience pour obtenir le pentachlorophénol en partant du 3-5-dichlorophénol ne m'avait pas réussi. L'eau chlorée que j'employai pour les premières expériences avait été préparée par l'action d'une solution de chlorate de sodium sur de l'acide chlorhydrique, et en dirigeant le chlore qui se dégage dans l'eau. Cependant le chlore qu'on obtient ainsi est trop impur pour le but en vue; il contient des oxydes de chlore qui transforment le 3-5-dichlorophénol en tétrachloroquinone (chloranile). En ajoutant cette eau chlorée à une solution aqueuse de 3-5-dichlorophénol, la solution se teint en jaune et bientôt se déposent les feuillettes jaune d'or de la tétrachloroquinone, qui sont peu solubles dans l'alcool, et fondent à 290°. C'est une méthode facile pour obtenir le chloranile en partant du 3-5-dichlorophénol; cependant si l'on désire préparer le pentachlorophénol, il faut employer de l'eau chlorée pure.

Nitration des phénols m-substitués.

La nitration des phénols m-substitués a été exécutée tout comme celle du m-nitrophénol et du 3-5-dinitrophénol qui ont fourni le tétra- et le pentanitrophénol [1]).

On dissout 2 gr. de 5-nitro-m-crésol par petites portions dans un mélange de 6 c. c. d'acide nitrique de 1.52 et 6 c. c. d'acide sulfurique concentré, tout en refroidissant par de la glace. Ensuite on chauffe prudemment pendant quelques minutes à 50° environ, et l'on met de côté le mélange pendant 3 à 4 heures. Il se dépose des cristaux incolores qui sont essorés sur de la laine de verre, séchés entre du papier buvard et recristallisés dans du chloroforme. On obtient ainsi de beaux cristaux incolores, au pt. d. f. 175°, qui sont le tétranitro-m-crésol. Les cristaux se dis-

---

[1]) Ce Rec. 21, 261 (1902).

Digitized by Google

solvent bien dans de l'eau et de l'alcool, donnant une solution jaune.

Analyse. 0.1742 gr. ont donné 30 c. c. d'Az à 21° et 755 mm.
Trouvé: Az 19.4; calculé pour $C_7H_4O_9Az_4$: 19.4.

En bouillant ce corps pendant sept heures avec de l'eau, le groupe AzO_2 5 est remplacé par OH; il se forme de l'acide nitreux et, après l'évaporation de l'eau, le résidu est recristallisé dans de l'eau ou du chloroforme et fond à 162°; c'est la trinitro-orcine qui a déjà été préparée selon une autre méthode [1]).

Le 5-nitrorésorcine fournit par l'action de l'acide nitrique de 1.52 et de l'acide sulfurique la tétranitrorésorcine [2]), pt. f. d. 152°.

Analyse. 0.1072 gr. ont donné 18.5 c. c. d'Az à 21° et 755 mm.
Trouvé: Az 19.3; calculé pour $C_6H_2O_{10}Az_4$: 19.3.

En bouillant ce corps avec de l'eau pendant trois heures, on obtient la trinitrophloroglucine, le groupe nitro 5 étant remplacé par OH.

D'une manière tout analogue il résulte de la nitration de l'éther monométhylique de la 5-nitrorésorcine l'éther monométhylique de la tétranitrorésorcine, pt. d. f. 115°.

Analyse. 0.1062 gr. ont donné 16.7 c. c. d'Az à 21° et 766 m.m.
Trouvé: Az 18.1; calculé pour $C_7H_4O_{10}Az_4$: 18.4.

En traitant ce corps en solution alcoolique avec de l'am-

---

[1]) Beilstein. Handbuch II 694.

[2]) On trouve dans la littérature une tétranitrorésorcine, pt. d. f. 166° préparée par Henriques [1]) par nitration du 2-5-dinitrophénol. Beilstein [2]) qui a mentionné cette observation doute à bon droit de son exactitude. Je suppose que le corps obtenu a été une trinitrorésorcine impure, car le 2-5-dinitrophénol doit fournir par l'action de l'acide nitrique d'abord le tétranitrophénol, et ensuite par l'action de l'eau la trinitrorésorcine (acide styphnique) [3]).

[1]) Ann. der Chem. 215, 335.

[2]) Beilstein Handbuch II 926 (3e Ed.)

[3] Voir ce Rec. 21, 258.

Digitized by Google

moniaque, un groupe AzO_2 et le groupe OCH_3 sont remplacés par AzH_2 et l'on obtient le 3-5-diamido-2 4-6-trinitrophénol, pt. d. f. 270°, qui a été préparé déjà par l'action de l'ammoniaque alcoolique sur le pentanitrophénol [1]).

L'éther monoéthylique de la tétranitrorésorcine prend naissance par la nitration de l'éther monoéthylique de la 5-nitrorésorcine, tout comme la combinaison méthylique correspondante; ce corps fond à 110°.

Le 3-chloro-5-nitrophénol est transformé par la nitration selon la méthode indiquée en 3-chloro-2-4-5-6-tétranitrophénol, pt. d. f. 147°.

Analyse. 0.1144 gr. ont donné 0.054 gr. d'AgCl.
Trouvé: Cl 11.7; calculé pour $C_6HO_9Az_4Cl$: 11.5

En bouillant ce corps avec une solution de carbonate de soude, le chlore et le groupe nitro 5 sont remplacés par OH, et l'on obtient la trinitrophloroglucine. Par l'action de l'ammoniaque et de l'aniline en solution alcoolique le 3-5-diamido-2-4-6-trinitrophénol, pt. d. f. 270°, et le 3-5-dianilido-2-4-6-trinitrophénol, pt. d. f. 205°, prennent naissance; ces corps ont aussi déjà été préparés en partant du pentanitrophénol [2]).

Le 3-bromo-2-4-5-6-tétranitrophénol se forme par la nitration du 3-bromo-5-nitrophénol; il fond à 157°, et fournit par l'action de ammoniaque, ou de l'aniline alcoolique, ou d'une solution aqueuse de carbonate de soude, les mêmes produits de réaction que la combinaison chlorée analogue.

Analyse. Trouvé: Br 22.6; calculé pour $C_6HO_9Az_4Br$: 22.7.

Par la nitration du 3-5-dichlorophénol résulte le 3-5-dichloro-2-4-6-trinitrophénol, pt. d. f. 135°.

Analyse. Trouvé: Cl 24.2; calculé pour $C_6HO_7Az_3Cl_2$: 23.8.

---

[1]) Ce Rec. 21, 263.
[2]) L. c.

Digitized by Google

Le mélange des acides nitrique et sulfurique qui a déposé ces cristaux (qui sont essorés à la trompe) fournit pendant la nuit une quantité d'autres cristaux d'une couleur jaune-d'or; ils fondent après recristallisation dans de l'alcool ou du chloroforme à 245°. Ils ont tout à fait l'aspect du chloranile; peut-être est-ce une dichlorodinitroquinone. A cause de la petite quantité de ce corps, que j'ai eue entre les mains, je n'ai pu l'identifier.

Le 3-5-dibromo-2-4-6-trinitrophénol qui prend naissance par la nitration du 3-5-dibromophénol fond à 173°.

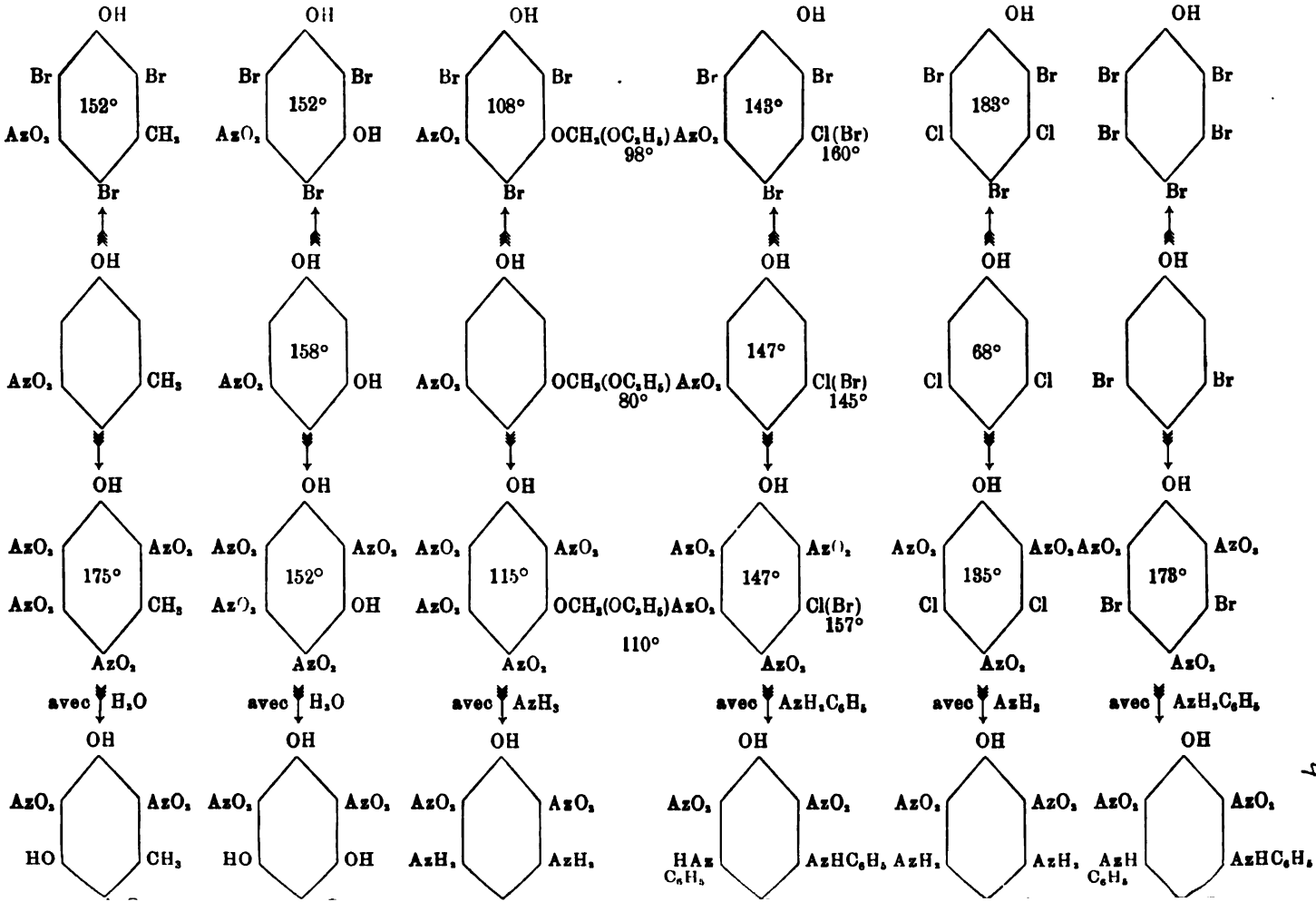
Analyse. Trouvé Br 42.—; Calculé pour $C_6HO_7Az_3Br_2$: 42.3.

Dans ce corps et dans le dérivé chloré analogue, les atomes d'halogène sont mobiles; par l'action d'une solution aqueuse de carbonate de soude, ou d'une solution alcoolique d'ammoniaque, ou d'aniline, les mêmes produits de réaction ont été obtenus que ceux qu'a donnés le pentanitrophénol, et qui ont été cités ci-dessus.

Les produits de nitration des phénols m-substitués qui ont été mentionnés dans ce mémoire, et qui contiennent trois ou quatre groupes nitro, se déposent d'un mélange d'acide nitrique et d'acide sulfurique sous forme de cristaux incolores. Cependant par l'action même d'une quantité minime d'eau ou d'alcool, ils se teignent en jaune. Puisqu'ils sont attaqués par l'action de l'eau et de l'alcool, il faut les recristalliser dans du chloroforme ou du tétrachlorure de carbone. Les corps obtenus ressemblent beaucoup à l'acide picrique; ils ont un goût amer et montrent une réaction acide; à cause de la présence de trois ou quatres groupes nitro, ils ont des propriétés explosives; ils teignent les tissus organiques en jaune; ils attaquent aussi la peau qui se durcit quelque temps après le contact, et prend l'aspect comme s'il avait été nitré par de l'acide nitrique.

Voici un aperçu des transformations réalisées (p. 38). Les corps inconnus jusqu'ici sont indiqués par leur point de fusion.

Digitized by Google



Digitized by Google

Nitration des éthers méthyliques des phénols m-substitués.

Ensuite j'ai exécuté encore la nitration de quelques éthers méthyliques de phénols m-substitués, pour voir l'influence de la substitution de l'atome d'hydrogène du groupe OH par CH_3.

L'éther diméthylique de la 5-nitrorésorcine fournit par la nitration avec de l'acide nitrique de 1.52 et de l'acide sulfurique, et en opérant de la même manière que dans le cas des phénols correspondants, l'éther diméthylique de la trinitrorésorcine, pt. d. f. 193°.

Analyse. 0.160 gr. ont donné 22.2 c. c. d'Az à 20° et 755 mm.
Trouvé: Az 15.8; calculé pour $C_8H_7O_8Az_3$: 15.4.

Le méthoxynitrololuène 1-3-5 fournit de la même manière le méthoxytrinitrotoluène, pt. d. f. 139°.

Analyse. 0.130 gr. ont donné 19 cc. d'Az à 20° et 760 mm.
Trouvé: Az 16.9; calculé pour $C_8H_7O_7Az_3$: 16.4.

La constitution de ces deux corps n'a pas encore été fixée. Dans ces deux cas seulement deux groupes nitro ont été introduits.

Cependant les éthers méthyliques du 3-5-dichloro- et du 3-5-dibromophénol fournissent des dérivés trinitrés.

On dissout par petites portions 1 gr. de méthoxydichlorobenzène 1 . 3 . 5 dans un mélange de 5 c. c. d'acide nitrique de 1.52 et 5 c. c. d'acide sulfurique concentré, qui est refroidi par de la glace. Ensuite on chauffe pendant une heure au bain-marie, on refroidit et l'on verse dans l'eau. Le précipité est recristallisé dans de l'alcool éthylique; on obtient les cristaux incolores du méthoxy-dichlorotrinitrobenzène 1 . 3 . 5 . 2 . 4 . 6.

Digitized by Google

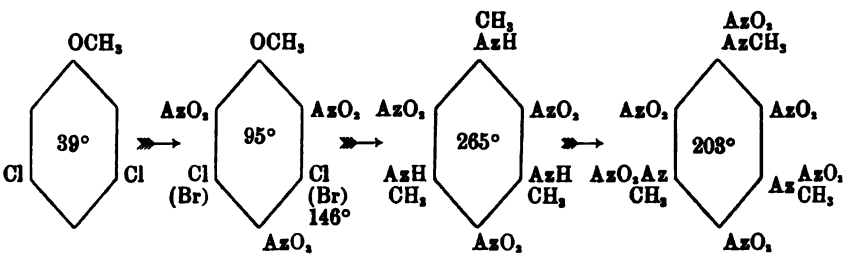
Analyse. 0.1106 gr. ont donné 0.100 gr. d'AgCl.
Trouvé: Cl 22.3; calculé pour $C_7H_3O_7Az_3Cl_2$: 22.7.

Le dérivé bromé analogue est obtenu par la nitration du méthoxy-dibromobenzène 1.3.5. Aussi dans ce cas il faut chauffer au bien-marie pour introduire trois groupes nitro; par chauffage à 50° seulement deux groupes nitro sont introduits. Le méthoxy-dibromotrinitrobenzène 1.3.5.2.4.6 forme des cristaux incolores qui fondent après recristallisation dans de l'alcool éthylique à 146°.

Analyse. 0.101 gr. ont donné 0.096 gr. d'AgBr.
Trouvé: Br 40.4; calculé pour $C_7H_3O_7Az_3Br_2$: 39.3.

Ce corps et la combinaison chlorée analogue fournissent, par l'action de la méthylamine en solution alcoolique à 165° pendant une heure, le 1.3.5 triméthylamido.2.4.6. trinitrobenzène au pt. d. f. 265°, qui forme des cristaux jaunes peu solubles dans l'alcool. Ce corps fournit par l'action de l'acide nitrique de 1.52 le 2.4.6. trinitro-1.3.5. triméthylnitraminobenzène, pt. d. f. 203° avec décomposition [1]).

On a donc:



On voit ainsi que les éthers méthyliques des phénols sont plus difficilement nitrés que les phénols eux-mêmes.

Résumé: Il a été préparé quelques phénols méta-disubstitués. Dans ces corps par l'action de l'eau bromée trois

---

[1]) Blanksma. Ce Rec. 23, 129 (1904.)

Digitized by Google

atomes de brome, et par l'action de l'acide nitrique de 1.52 et d'acide sulfurique trois groupes nitro ont été introduits en position ortho et para par rapport au groupe OH. Quand il se trouve dans les phénols m-substitués des atomes d'halogène, ou des groupes nitro en position 3 ou 5, ces atomes ou groupes deviennent mobiles après la nitration; ils sont alors facilement substitués par OH, AzH_2, $AzHC_6H_5$, etc.

Amsterdam, Septembre 1907.

Digitized by Google

42

Nitration du m-dibromo- et du m-dichlorobenzène symétrique,

PAR M. J. J. BLANKSMA.

Ayant exécuté il y a quelque temps la nitration du nitro-m-xylène symétrique [1]), j'ai étudié ensuite l'action de l'acide nitrique sur le m-dibromo- et le m-dichloronitrobenzène symétrique, pour comparer l'influence du brome, du chlore et du groupe CH_3 sur la nitration dans ces corps. Par cette recherche j'ai pu démontrer, que de ces trois corps le 5-nitro m-xylène est le plus facilement nitré, car il fournit par l'action d'un mélange des acides nitrique et sulfurique directement deux trinitro-m-xylènes, tandis que le dibromo- et le dichloronitrobenzène symétrique ne donnent dans ce cas que des dérivés dinitrés.

Nitration du m-dibromonitrobenzène symétrique.

Le m dibromonitrobenzène sym. fut préparé en partant de la p-nitraniline. On introduisit dans ce corps deux atomes de brome et ensuite on élimina le groupe AzH_2 [2]). On dissout 20 gr. de dibromo-p nitraniline dans 75 c. c. d'acide sulfurique concentré et 25 c. c. d'eau. On refroidit par de

[1]) Ce Rec. 25, 165 (1906).

[2]) HOLLEMAN. Ce Rec. 25, 195 (1906).

Digitized by Google

la glace, on ajoute par petites portions une solution de 5 gr. de nitrite de sodium et ensuite on verse la solution dans 300 c. c. d'alcool éthylique bouillant. On bout encore pendant une demi-heure et ensuite on dilue avec de l'eau. Rendement 14 gr. de m-dibromonitrobenzène sym., pt. d. f. 106°.

Pour nitrer ce corps on opère comme suit:

On dissout 5 gr. de m-dibromonitrobenzène sym. dans 20 c. c. d'acide nitrique de 1.52 et 20 c. c. d'acide sulfurique concentré. On chauffe pendant une demi-heure au bain-marie; il se dépose une huile au fond de la fiole; cette huile se solidifie par le refroidissement. En versant la masse dans l'eau et en recristallisant le précipité qui se forme dans de l'alcool éthylique, on obtient les cristaux incolores au pt. d. f. 86° du dibromodinitrobenzène 1 . 3 . 4 . 5.

Analyse. 0.103 gr. ont donné 0.1166 gr. d'AgBr.
Trouvé: Br 48.1; calculé pour $C_6H_2O_4Az_2Br_2$: 49.—.

Pour fixer la constitution de ce corps on le traite avec de l'ammoniaque alcoolique dans un bain-marie en tube scellé pendant une heure. On obtient alors des cristaux jaunes au pt. d. f. 127°, qui sont la 4 . 6 . dibromo-2-nitraniline [1]).

Analyse. 0.0764 gr. ont donné 0.0959 gr. d'AgBr.
Trouvé: Br 53.3; calculé pour $C_6H_4O_2Az_2Br_2$: 54.—.

Il résulte que la groupe nitro, qui a été introduit par la nitration, est venu prendre la place 4, et que par l'action de l'ammoniaque alcoolique ce groupe a été remplacé par AzH_2.

Pour démontrer que la dibromo-nitraniline obtenue a bien la constitution indiquée, le groupe AzH_2 a été éliminé par diazotation (comme il a été indiqué ci-dessus pour la dibromo-p nitraniline). On regagne alors le dibromonitrobenzène 1 . 3 . 5 au pt. d. f. 106°, d'où l'on tire la conclusion que le groupe nitro 4 et non pas 5 a été remplacé par AzH_2 par l'action de l'ammonique alcoolique. En con-

---

[1]) Beilstein, Handbuch II. 322.

Digitized by Google

sidérant que pendant la nitration du dibromonitrobenzène symétrique il peut se former le 1-3-dibromo-4-5-dinitrobenzène et aussi le 1-3-dibromo-2-5-dinitrobenzène, j'ai tâché d'isoler ce dernier corps des eaux-mères qui avaient déposé le premier. Cependant les eaux-mères ne déposent qu'une nouvelle quantité de dibromo-dinitrobenzène 1.3.4.5, et ensuite il reste un peu d'une huile résineuse.

Par l'action de l'acide nitrique de 1.52 sans addition d'acide sulfurique le m-dibromonitrobenzène sym. n'est que nitré lentement; même par le chauffage au bain-marie le corps reste intact pour la plus grande partie. On voit aussi dans ce cas la différence avec le 5-nitro-m-xylène, qui est nitré, déjà à froid, par l'acide nitrique de 1.52.

Ayant constaté que le dibromo-dinitrobenzène 1.3.4.5 contient un groupe nitro mobile, j'en ai préparé quelques dérivés.

Ainsi, en bouillant le corps avec de l'alcali caustique pendant deux heures, le groupe AzO_2 4 est remplacé par OH, et l'on obtient en acidulant avec de l'acide chlorhydrique des vapeurs rouges (de l'acide nitreux) et des cristaux jaunes du 4-6-dibromo-2-nitrophénol, pt. d. f. 117°, qui peut être purifié par distillation à la vapeur d'eau [1]).

Aussi par l'action d'une molécule de méthylate de sodium en solution méthylalcoolique le groupe nitro 4 est remplacé par OCH_3, et l'on obtient l'éther méthylique du 4-6-dibromo-2-nitrophénol, pt. d. f. 76°. Ce corps a été préparé déjà par Körner [2]).

En traitant le dibromo-dinitrobenzène 1.3.4.5 en solution alcoolique au bain-marie pendant quelques minutes avec de la méthylamine, on obtient la 4-6-dibromo-2-nitrométhylaniline au pt. d. f. 100°, qui est identique au corps préparé par l'action du brome sur l'orthonitrométhylaniline [3]).

---

[1]) Beilstein II, 698.

[2]) Gazz. chim. ital. 4, 372.

[3]) Blanksma. Ce Rec. 21, 272 (1902).

Digitized by Google

D'une manière tout à fait analogue on obtient par chauffage en solution alcoolique pendant une heure de l'aniline (2 mol.) avec le dibromo-dinitrobenzène 1.3.4.5 la 4-6-dibromo-2-nitro-diphénylamine. D'abord il se dépose une huile visqueuse; cependant après avoir chassé l'alcool et traité le résidu par de l'acide chlorhydrique dilué, on obtient des cristaux qui fournissent par recristallisation dans de l'alcool éthylique de beaux cristaux rouge-orangé au pt. d. f. 80°.

Analyse. 0.090 gr. ont donné 0.0928 gr. d'AgBr.
Trouvé: Br 43.9; calculé pour $C_{12}H_8O_2Az_2Br_2$: 43.–.

En ajoutant une solution de sulfure de sodium à la solution alcoolique du dibromo-dinitrobenzène 1.3.4.5 (1 mol. sur 2 mol.), la solution se colore en rouge, et il se dépose un précipité floconneux jaune, tandis qu'il se forme aussi du nitrite de sodium. En chauffant au bain-marie le précipité jaune fournit une masse visqueuse, qui se dissout facilement dans de l'acétone; mais après l'évaporation de l'acétone on obtient une résine jaune. Par dissolution dans de l'alcool éthylique chaud on obtient après le refroidissement une poudre jaune, qui fond à 90° environ. Il semble que la combinaison, qui est le 4-6-4'-6'-tétrabromo-2-2'-dinitrodiphénylsulfure, ne fournit que difficilement des cristaux, ce qui a été constaté aussi pour les sulfures préparés en partant du chloro- et du bromo-dinitrobenzène 1.3.4 et du dichloro-dinitrobenzène 1.2.4.5 [1]).

Analyse. 0.1092 gr. ont donné 0.040 gr. de $BaSO_4$.
Trouvé: S 5.—; calculé pour $C_{12}H_4O_4Az_2Br_4S$: 5.4.

En remplaçant le sulfure de sodium par le bisulfure, on obtient directement le 4-6-4'-6'-tétrabromo-2-2'-dinitrodiphényldisulfure. Ce corps se dépose bientôt en mélangeant le dibromodinitrobenzène et le bisulfure de sodium (2 mol. sur 1 mol.) en solution alcoolique. Le corps ne se dissout que difficilement dans de l'alcool éthylique bouillant, beaucoup

---

[1]) Ce Rec. 21, 421.

Digitized by Google

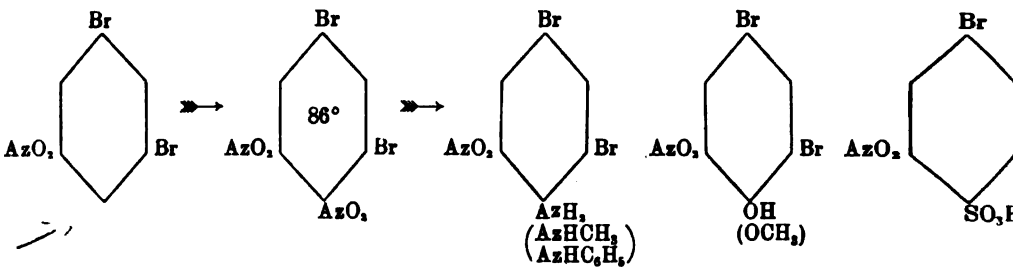
1101.27

plus facilement dans de l'acétone ou du benzène, à chaud. Par recristallisation dans un mélange d'acétone et d'alcool on obtient des cristaux jaunes, luisants, pt. d. f. 207°.

Analyse. Trouvé: S 14.5; Calculé pour $C_{12}H_4O_4Az_2Br_4S_2$: 14.3.

En chauffant ce bisulfure pendant une heure au bain-marie avec de l'acide nitrique de 1.52, il est transformé en acide 4-6-dibromo-2-nitrosulfonique. On verse la solution dans de l'eau, on filtre pour éliminer le produit inattaqué, et on chasse l'acide nitrique par évaporation répétée au bain-marie. L'acide sulfonique, qui reste comme un liquide sirupeux, donne par neutralisation avec une lessive de soude des cristaux du sel de sodium.

On a donc:



Nitration du m-dichloro-nitrobenzène symétrique.

Le m-dichloro-nitrobenzène fut préparé tout comme le dérivé bromé analogue [1]). La nitration a été exécutée aussi comme pour la combinaison bromée. Pendant la nitration il se forme une huile qui nage sur le mélange des acides. Après le refroidissement on verse la solution dans l'eau, et recristallise le précipité dans de l'alcool éthylique.

On obtient les cristaux incolores du dichloro-dinitrobenzène 1.3.4.5, pt. d. f. 98°.

Analyse. 0.1320 gr. ont donné 0.1582 gr. d'AgCl.
Trouvé: Cl 30.3; calculé pour $C_6H_2O_4Az_2Cl_2$: 30.—.

La présence du dichloro-dinitrobenzène 1.3.2.5 dans les eaux-mères n'a pas été observée. Seulement l'eau-mère

[1]) Voir Holleman. Ce Rec. 23, 365 (1904) et ci-dessus pg. 42.

Digitized by Google

donne un peu d'une huile résineuse. Cette huile fournit par l'action de l'ammoniaque alcoolique un corps qui ne fond pas encore à 280°, et ne contient pas de chlore. Je suppose que pendant la nitration il s'est formé aussi un peu de trinitro-dichlorobenzène qui est resté dans l'eau-mère, et qui a fourni par l'action de l'ammoniaque alcoolique un dinitro-triaminobenzène qui a un pt. d. fusion très élevé. Le dichloro-dinitrobenzène 1.3.4.5 se comporte tout comme la combinaison bromée analogue. Il contient un groupe nitro mobile, qui se trouve dans la position 4. Par de l'ammoniaque alcoolique on obtient la 4-6-dichloro-2-nitraniline au pt. d. f. 102° [1]).

De même par le chauffage avec de l'alcali caustique on obtient le 4-6-dichloro-2-nitrophénol au pt. d. f. 124° [2]); par l'action du méthylate de sodium se forme l'éther méthylique du 4-6-dichloro-2-nitrophénol [2]) au pt. d. f. 44°; la méthylamine en solution alcoolique fournit la 4-6-dichloro-2-nitro-méthylaniline, pt. d. f. 80°, sous forme de cristaux rouge orangé.

Analyse: 0.1062 gr. ont donné 0.1386 gr. d'AgCl.
Trouvé: Cl 32.2; calculé pour $C_7H_6O_2Az_2Cl_2$: 32.1.

C'est aussi par ces réactions que la constitution du dichloro-dinitrobenzène 1.3.4.5 a été fixée; dans tous ces cas le groupe nitro 4, qui a été introduit pendant la nitration, a été remplacé par AzH_2, OH, OCH_3 ou $AzHCH_3$.

L'aniline en solution alcoolique fait naître la 4-6-dichloro-2-nitrodiphénylamine au pt. d. f. 72°, sous forme de cristaux jaunes, qui peuvent être facilement recristallisés dans de l'alcool éthylique.

Analyse. 0.1026 gr. ont donné 0.1010 gr. d'AgCl.
Trouvé: Cl 24.6; calculé pour $C_{12}H_8O_2Az_2Cl_2$: 25.—.

Par rapport au sulfure de sodium le dichloro-dinitrobenzène 1.3.4.5 se comporte tout à fait comme le dérivé

---

[1]) Beilstein II, 320.
[2]) Beilstein II, 695.

Digitized by Google

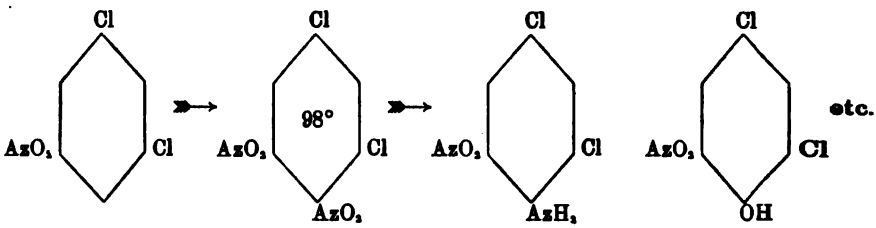
bromé. Aussi le corps qui se forme, le 4-6-4′-6′-tétra-chloro-2 2′-dinitro-diphénylsulfure, montre les mêmes propriétés que le dérivé bromé; il fond de 70° à 80°.

Par l'action du bisulfure de sodium on obtient facilement le 4-6-4′-6′-tétrachloro-2-2′-dinitro-diphényldisulfure qui forme des cristaux jaunes au pt. d. f. 190°.

Analyse. 0.1324 gr. ont donné 0.144 gr. de $BaSO_4$.
Trouvé: S 14.9; calculé pour $C_{12}H_4O_4Az_2Cl_4S_2$: 14.4.

Ce corps est peu soluble dans de l'alcool éthylique; il se dissout facilement dans de l'acétone ou du benzène à chaud. Par l'action de l'acide nitrique de 1.52 il se transforme en acide 4-6-dichloro-2-nitrosulfonique qui fournit un sel de sodium bien cristallisé.

On a donc:



Résumé. Le m-dibromo- et le m-dichloro-nitrobenzène symétrique (1 . 3 . 5) fournissent, par l'action de l'acide nitrique de 1.52 et de l'acide sulfurique concentré, le dibromo- et le dichloro-dinitrobenzène 1 . 3 . 4 . 5.

Dans ces corps le groupe nitro en position 4 est mobile et a été remplacé par AzH_2, $AzHCH_3$, $AzHC_6H_5$, OH, OCH_3, S, S_2 et SO_3H.

Amsterdam, Septembre 1907.

Digitized by Google

Sur le trinitrophénétol 2.3.4 et quelques-uns de ses dérivés,

PAR *M.* J. J. BLANKSMA.

Il y a deux ans j'ai préparé le dinitrophénétol symétrique, qui m'a servi pour étudier la nitration et la réduction de ce corps [1]). Or, en traitant le trinitrobenzène symétrique avec de l'éthylate de sodium, le rendement en dinitrophénétol sym. n'était pas grand. J'ai tâché alors de préparer ce corps d'une autre manière. En supposant qu'il serait possible d'introduire dans l'acét-p-phénétidine deux groupes nitro en position 3 et 5 par rapport au groupe OC_2H_5, j'ai exécuté la nitration de ce corps. Cependant l'expérience a prouvé que les groupes nitro ne se rendent pas en position 3 et 5; en éliminant le groupe acétyle et ensuite le groupe AzH_2 du produit de nitration, on obtient un dinitrophénétol inconnu jusqu'ici; ce corps m'a fourni par nitration un nouveau trinitrophénétol dont quelques dérivés ont été préparés.

WENDER [2]) a démontré déjà, que l'acét-p-phénétidine fournit par nitration une dinitro-acét-p-phénétidine. J'ai préparé ce corps comme il suit:

On introduisit 2 gr. d'acét-p-phénétidine (la phénacétine

---

[1]) Ce Rec. **24**, 40 (1905).

[2]) Gazz. Chim. ital. **19**, 220.

Digitized by Google

du commerce) dans un mortier et l'on ajouta par petites portions 10 c. c. d'acide nitrique de 1.52 en agitant constamment avec un pilon. Pendant l'opération le mortier était refroidi par de la glace. Ensuite on versa la solution dans de l'eau; il se déposa un précipité floconneux, qui fut recristallisé dans de l'alcool éthylique. On obtint des cristaux jaunes, pt. d. f. 206°. Il faut qu'on ajoute l'acide nitrique à l'acét-p-phénétidine, car, si l'on dissout ce corps par petites portions dans de l'acide nitrique, on obtient un produit moins pur.

Le corps obtenu fut saponifié par de l'acide sulfurique concentré (5 gr. sur 40 gr. d'acide sulfurique), en ayant bien soin, comme il a été indiqué par Wender, de ne pas chauffer plus longtemps que 10 minutes, et que la température ne s'élève pas au-dessus de 100°, pour éviter toute résinification. En versant alors dans l'eau, on obtint les flocons jaune orangé de la dinitro-p-phénétidine, pt. d. f. 145°.

Wender indique que la dinitro-acét-p-phénétidine n'est pas attaquée par de l'acide chlorhydrique.

Je n'ai pu confirmer cette observation car, en bouillant 5 gr. de ce corps avec 30 c. c. d'acide chlorhydrique de 25 % pendant 4 heures, on obtient en diluant avec de l'eau les flocons orangés de la dinitro-phénétidine.

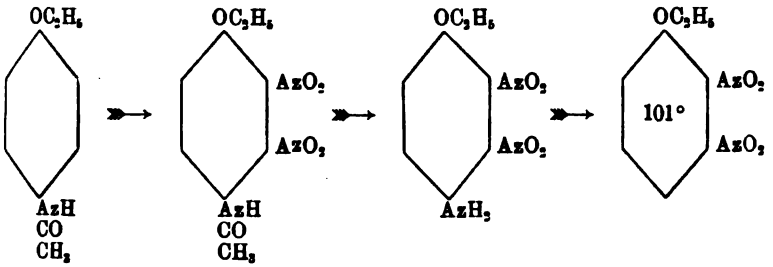
Pour transformer ce corps en dinitrophénétol on opère comme il suit.

On dissout 2 gr. de dinitro-p-phénétidine dans 20 gr. d'acide sulfurique concentré et 5 gr. d'eau; on refroidit par de la glace et l'on ajoute une solution de 1 gr. de nitrite de sodium par petites portions. Ensuite on verse la solution dans 100 c. c. d'alcool éthylique bouillant. Après avoir chauffé pendant 20 minutes, on refroidit et verse la solution dans de l'eau; il se sépare des flocons qui sont recristallisés dans de l'alcool éthylique et fournissent de belles feuillettes jaune-clair, pt. d. f. 101°, du 2-3-dinitrophénétol.

Analyse. 0.1234 gr. ont donné 14.1 c. c. d'Az à 17° et 771 m.m.
Trouvé: Az 13.5; calculé pour $C_8H_8O_5Az_2$: 13.2.

Digitized by Google

Ce corps a donc été préparé suivant le schème:



En chauffant ce corps pendant cinq heures dans un tube scellé à 150° avec de l'acide chlorhydrique de 30 %, on obtient le 2-3-dinitrophénol, pt. d. f. 144° [1]).

Par cette réaction il a été prouvé que dans le dinitrophénétol, pt. d. f. 101°, les groupes nitro se trouvent aux places 2 et 3.

Le 2-3-dinitrophénétol fournit par nitration un trinitrophénétol. On dissout un gramme de 2-3 dinitrophénétol dans 10 c. c. d'acide nitrique de 1.52 et ensuite l'on ajoute 10 gr. d'acide sulfurique concentré. On chauffe pendant un moment au bain-marie, on refroidit et verse la solution dans l'eau. Le précipité est recristallisé dans de l'alcool éthylique, et donne les cristaux incolores, pt. d. f. 117°, du 2-3-4-trinitrophénétol.

Analyse. 0.161 gr. ont donné 22.7 c. c. d'Az à 19° et 771 m. m.
Trouvé: Az 16.4; calculé pour $C_8H_7O_7Az_3$: 16.8.

La constitution de ce corps a été fixée comme il suit.

Il faut que le groupe nitro se soit introduit à la place 4 ou 6, car, si le groupe s'était rendu en position 5, on aurait dû obtenir le 2-3-5-trinitrophénétol, pt. d f. 80° [2]). Or, si le groupe nitro se trouve à 4 ou 6, on voit immédiatement que le groupe nitro 3 doit être mobile, parce qu'il se trouve alors sous l'influence, soit de deux groupes nitro en position ortho (dans le 2-3-4-trinitrophénétol), soit d'un groupe nitro en position ortho et d'un autre

[1]) Bantlin Ber. 11, 2104.
[2]) Ce Rec. 24, 41 (1905).

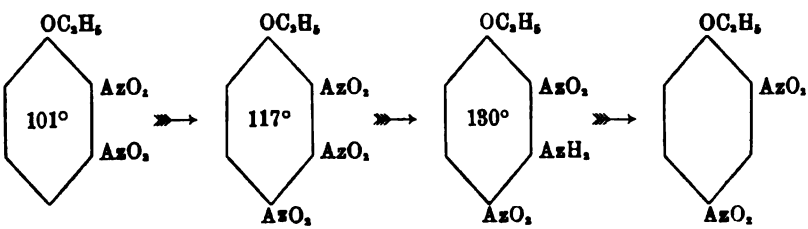
Digitized by Google

en position para (dans le 2-3-6-trinitrophénétol.) Ce groupe nitro 3 devra donc être remplacé facilement par le groupe AzH_2 par l'action de l'ammoniaque alcoolique et ensuite, en éliminant ce groupe AzH_2 par diazotation, on doit obtenir le 2-6-dinitrophénétol, pt. d. f. 57°, ou le 2-4-dinitrophénétol, pt. d. f. 86°. L'expérience a fourni ce dernier corps, le trinitrophénétol a donc la constitution 2.3.4.

Pour remplacer dans le trinitrophénétol le groupe AzO_2.3 par AzH_2, on le dissout dans de l'alcool éthylique et l'on ajoute la quantité calculée d'ammoniaque alcoolique. La solution est chauffée pendant un quart d'heure au bain-marie. Il se dépose pendant le refroidissement des cristaux jaunes, qui sont recristallisés dans de l'alcool éthylique et fondent à 130°. Ce corps est la 2-4-dinitro-m-phénétidine $C_6H_2(OC_2H_5)(AzH_2)(AzO_2)_2$ 1.3.2.4.

Analyse. 0.132 gr. ont donné 21.5 c. c. d'Az à 19° et 762 m. m.
Trouvé: Az 18.7; calculé pour $C_8H_9O_5Az_3$: 18.5.

Par élimination du groupe AzH_2 de cette combinaison, tout comme il a été indiqué page 50, on obtient le 2-4-dinitrophénétol, pt. d. f. 86°; ce corps fournit par chauffage pendant deux heures à 200° avec de l'ammoniaque alcoolique la 2-4-dinitraniline, pt. d. f. 186°. On a donc:



En chauffant le trinitrophénétol pendant deux heures avec un excès d'ammoniaque alcoolique à 170°, non seulement le groupe AzO_2 en 3, mais aussi le groupe OC_2H_5 est remplacé par AzH_2, et l'on obtient la 2-4-dinitro-m-phénylènediamine, pt. d. f. 250° [1]).

[1]) Barr. Berichte 21, 1545.

Digitized by Google

Cette réaction a lieu aussi par le chauffage au bain-marie; cependant dans ce cas la réaction n'est pas complète, et l'on trouve aussi une grande quantité de dinitrophénétidine, pt. d. f. 130°.

En traitant le trinitrophénétol 2.3.4 (1 mol.) en solution alcoolique avec deux molécules de méthylamine au bain-marie, le méthylamino-dinitrophénétol $C_6H_2(OC_2H_5)(AzO_2)_2AzHCH_3$ 1.2.4.3 prend naissance. Ce corps se dépose sous forme de belles feuillettes jaunes, qui fondent à 147° après recristallisation dans de l'alcool éthylique.

Analyse. 0.1334 gr. ont donné 20.7 c. c. d'Az à 21° et 762 m. m.
Trouvé: Az 17.7; calculé pour $C_9H_{11}O_5Az_3$: 17.4.

Ordinairement, en remplaçant dans un corps amidé un atome d'hydrogène du gronpe AzH_2 par le groupe CH_3, le point de fusion s'abaisse. Cependant dans ce cas on voit le contraire, la 2-4-dinitro-m-phénétidine fond à 130°, tandis que le méthylamino-dinitrophénétol fond à 147°.

En dissolvant ce dernier corps dans de l'acide nitrique de 1.52, l'acide nitrique se teint en rouge-brun; on chauffe pendant quelque minutes au bain-marie, on refroidit et verse la solution dans l'eau; il se dépose une masse visqueuse qui ne se solidifie que lentement, après un ou deux jours. La nitration a lieu plus facilement en employant un mélange d'acide nitrique et d'acide sulfurique. Le corps obtenu se solidifie alors bientôt; dans tous les deux cas on obtient, après recristallisation dans de l'alcool méthylique, des cristaux incolores, pt. d. f. 98°, de l'éthoxy-trinitrométhylnitraminobenzène $C_6H(OC_2H_5)(AzO_2)_3(AzAzO_2CH_3)$ 1.2.4.6.3. Ce corps a déjà été préparé par M. van Romburgh [1]) selon une autre méthode.

Analyse. 0.1046 gr. ont donné 19.1 c. c. d'Az à 19° et 762 m. m.
Trouvé: Az 21.—; calculé pour $C_9H_9O_5Az_5$: 21.1

En chauffant le méthylamino-dinitrophénétol pendant une

[1]) Ce Rec. 8, 276.

Digitized by Google

heure à 165° avec de la méthylamine en solution alcoolique, le groupe OC_2H_5 est remplacé par $AzH.CH_3$, et l'on obtient le di-méthylamino-dinitrobenzéne $C_6H_2(AzHCH_3)_2(AzO_2)_2$ 1.3.2.4 sous forme de cristaux jaunes, pt. d. f. 170°. On obtient le même corps en chauffant le trinitrophénétol 2.3.4 en solution alcoolique avec la quantité calculée (3 mol.) de méthylamine à 165°—170°.

Analyse. 0.1346 gr. ont donné 28.7 c. c. d'Az à 22° et 762 m. m.
Trouvé: Az 24.3; calculé pour $C_8H_{10}O_4Az_4$: 24.8.

Le corps obtenu est transformé facilement par l'action de l'acide nitrique de 1.52 en trinitro-m-phénylène-diméthyl-dinitramine, pt. d. f. 203° sous décomposition [1]).

Par l'action de l'aniline en solution alcoolique le trinitro-phénétol 2.3.4 est facilement transformé en anilido dinitro-phénétol C_6H_2 $(OC_2H_5)(AzO_2)_2(AzHC_6H_5)$ 1.2.4.3, qui forme des cristaux jaunes luisants, pt. d. f. 125°.

Analyse. 0.135 gr. ont donné 16.5 c. c. d'Az à 21° et 762 m. m.
Trouvé: Az 13.9; calculé pour $C_{14}H_{13}O_5Az_3$: 13.8.

En traitant le trinitrophénétol 2.3,4 en solution éthyl-alcoolique absolue avec de l'éthylate de sodium, il se dépose bientôt du nitrite de sodium. Après évaporation de l'alcool on traite avec de l'eau pour éliminer le nitrite de sodium, et l'on recristallise le résidu dans de l'alcool. Par évaporation lente de l'alcool on obtient de très beaux et gros cristaux incolores, pt. d. f. 57°, de l'éther diéthylique de la 2-4-dinitro-résorcine $C_6H_2(OC_2H_5)_2(AzO_2)_2$ 1.3.2.4.

En exposant ces cristaux à la lumière du soleil, ils se teignent en rouge-rubis; dans l'obscurité la couleur des cristaux reste inaltérée. Il est bien possible que nous ayons affaire ici à une transformation en une autre modification [2]).

Analyse. 0.1222 gr. ont donné 11 c. c. d'Az à 20° et 760 m. m.
Trouvé: Az 11.—; calculé pour $C_{10}H_{12}O_6Az_2$: 10.9.

---

[1]) Van Romburgh. Ce Rec. 7, 4.
[2]) Cf. Hantzsch. Ber. 39, 1073 (1906).

Digitized by Google

En chauffant le diéthoxydinitrobenzène 1 . 3 . 2 . 4 pendant cinq heures avec de l'acide chlorhydrique de 80 % en tube scellé, le gaz qui s'échappe en ouvrant le tube brûle avec la flamme bordée de vert du chlorure d'éthyle. Après évaporation de l'acide chlorhydrique au bain-marie le résidu fournit par recristallisation dans de l'eau les aiguilles, pt. d. f. 142°, de la 2-4-dinitrorésorcine [1]), ce qui prouve la constitution de son éther diéthylique, décrit ci-dessus [2]).

Le diéthoxy-dinitrobenzène 1 . 3 . 2 . 4 fournit par l'action de l'acide nitrique de 1.52 ou par un mélange d'acide nitrique et d'acide sulfurique à froid après une heure le diéthoxy-trinitrobenzène 1 . 3 . 2 . 4 . 6 , pt. d. f. 121°. Ce corps a été préparé déjà par Stenhouse [3]).

Le trinitrophénétol, 2 . 3 . 4 est transformé par l'action du méthylate de sodium en solution méthylalcoolique en éthoxy-méthoxy-dinitrobenzène $C_6H_2(OC_2H_5)(OCH_3)(AzO_2)_2$ 1 . 3 . 2 . 4. Après évaporation de l'alcool méthylique et élimination du nitrite de sodium formé par de l'eau, on recristallise le résidu dans de l'alcool éthylique. On obtient alors des cristaux incolores, pt. d. f. 69°, qui se teignent en rouge-brun par l'exposition à la lumière du soleil; dans l'obscurité ils restent incolores.

Analyse. 0.130 gr. ont donné 13.7 c. c. d'Az à 22° et 760 m. m.
Trouvé: Az 11.6; calculé pour $C_9H_{10}O_6Az_2$: 11.6.

En dissolvant ce corps dans un mélange d'acide nitrique de 1.52 et d'acide sulfurique on obtient, en versant après quelques minutes le mélange dans de l'eau, le méthoxy-éthoxy-trinitrobenzène 1 . 3 . 2 . 4 . 6, pt. d. f. 92°, sous

---

[1]) Beilstein. Handbuch II, 924, 3e éd.

[2]) On trouve dans le Handbuch de Beilstein, II, p. 925, un éther diéthylique de la 4-6-dinitrorésorcine, pt. d. f. 75°, préparé par Aronheim, Ber. 12, 32, par l'action de l'acide nitrique sur l'éther diéthylique de la nitrosorésorcine. Dans le Ergänzungsband II, p. 568, on trouve que l'éther diéthylique de la 4-6-dinitrorésorcine fond à 133°. Le corps préparé par Aronheim a été probablement un mélange des éthers diéthyliques de la 2-4- et de la 4-6-dinitrorésorcine.

[3]) Ann. Chem. 141, 226.

Digitized by Google

forme de cristaux incolores, qui deviennent rouges en les exposant à la lumière.

Analyse. 0.1326 gr. ont donné 17.2 c. c. d'Az à 22° et 760 m.m.
Trouvé: Az 14.7; calculé pour $C_9H_9O_8Az_3$: 14.6.

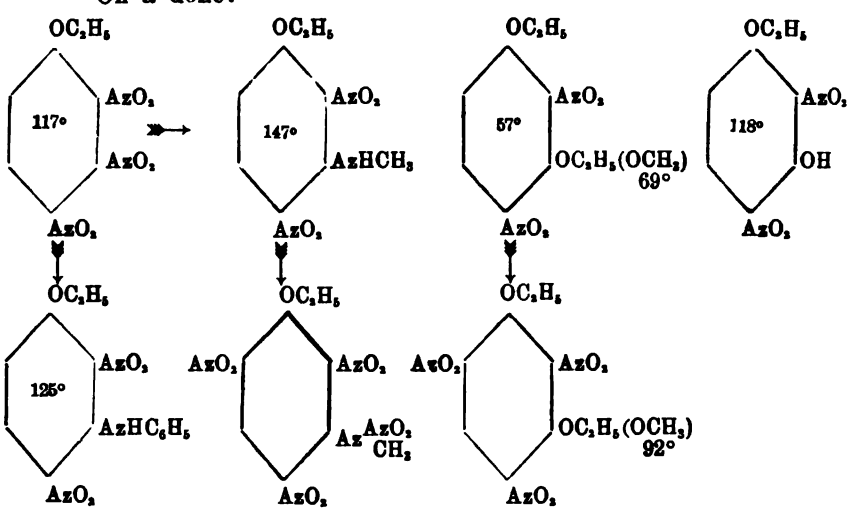
Pour fixer la constitution de ce corps on le traite en solution alcoolique avec de l'ammoniaque ou de la méthylamine. Il se forme immédiatement un dépôt cristallin du diamidotrinitrobenzène 1 . 3 . 2 . 4 . 6, pt. d. f. 280°, ou du diméthylamino-trinitrobenzène 1 . 3 . 2 . 4 . 6, pt. d. f. 240° [1]).

Ensuite j'ai traité encore le trinitrophénétol avec du carbonate de soude en solution aqueuse. Après trois heures de chauffage sur une flamme nue, on évapore l'eau et traite avec de l'acide chlorhydrique. Il se dégage de l'acide nitreux; le résidu est recristallisé dans de l'alcool dilué et fournit les cristaux jaune clair, pt. d. f. 118°, de l'éther monoéthylique de la 2-4-dinitrorésorcine $C_6H_2(OC_2H_5)(OH)(AzO_2)_2$ 1 . 3 . 2 . 4.

Par exposition à la lumière du soleil ce corps ne se colore pas en rouge.

Analyse. 0.1266 gr. ont donné 13.8 c. c. d'Az à 24° et 760 m.m.
Trouvé: Az 12.2; calculé pour $C_8H_8O_6Az_2$: 12.2.

On a donc:



[1]) Van Romburgh. Ce Rec. 7, 4.

Digitized by Google

Les corps inconnus jusqu'ici sont indiqués par leurs points de fusion.

Résumé. La p-acétphénétidine (phénacétine) fournit par l'action de l'acide nitrique de 1.52 la 2-3-dinitro-p-acétphénétidine. Ce corps est transformé par élimination du groupe acétyle (saponification) et ensuite du groupe amido (diazotation) en 2-3-dinitrophénétol, pt. d. f. 101°, qui fournit par nitration avec de l'acide nitrique de 1.52 et de l'acide sulfurique le 2-3-4-trinitrophénétol, pt. d. f. 117°. Ce dernier corps contient un groupe nitro mobile en position 3, qui a été remplacé par AzH_2, $AzHCH_3$, $AzHC_6H_5$, OH, OCH_3 et OC_2H_5.

J'apporte ici tous mes remercîments à M. de Oude qui m'a prêté son habile secours.

Amsterdam, Septembre 1907.

Digitized by Google

Recherches sur les corps, qui jouent un rôle dans la synthèse de l'acide salicylique,

PAR M. J. MOLL VAN CHARANTE.

La communication de LOBRY DE BRUYN, aussi de la part de M. TYMSTRA, à l'académie des sciences à Amsterdam [1]), et plus tard leur mémoire dans ce Recueil [2]) me firent entreprendre les recherches, dont je vais communiquer les résultats.

Leur interprétation et surtout les preuves, qu'ils avançaient pour la rendre acceptable, ne me satisfaisant pas, et m'ayant formé une autre idée de la réaction, par suite d'autres travaux, je fis quelques essais dans cette direction.

Selon mon interprétation il faut admettre la transition du phénate de sodium en phénylcarbonate de sodium [3]), lequel, à l'aide d'une molécule de phénate de sodium seulement, peut se tranformer en salicylate de sodium. Pour

---

[1]) Acad. des Sciences, Amsterdam, le 28 Mai 1904.

[2]) Rec. 23, p. 385; voir aussi BB. 38 (1905), p. 1375.

[3]) Ici j'ai supposé, que le phénylcarbonate de sodium ait en effet la composition qu'on lui donne ordinairement. Pourtant il reste étrange, qu'une molécule de phénate de sodium tout à fait sec se décompose à la température ordinaire sans dissolvant pour s'ajouter à une molécule d'anhydride carbonique. Ne serait-il pas possible, qu'on ait ici une combinaison du phénate de sodium avec de l'anhydride carbonique analogue à celle du phénol avec l'acide carbonique? (Ann. 148, p. 49 Journ. Pr. (2) 25 p. 464.)

Digitized by Google

cela un produit d'addition du phénate de sodium au phénylcarbonate de sodium ou bien, ce qui est la même chose, un produit d'addition de deux molécules de phénate de sodium à une molécule d'anhydride carbonique $C_6H_5OC(ONa)_2OC_6H_5$ pourrait être le corps, qui subit d'abord une transposition moléculaire en dérivé salicylique $C_6H_4\begin{cases}OH\\ONa,\\CONa\\OC_6H_5\end{cases}$ qui se dédouble ensuite soit en salicylate et phénate de sodium ou bien en phénol et salicylate de sodium basique.

En partie cette idée est aussi acceptée par M. Claisen [1]), et confirmée par des observations plus anciennes de divers chimistes.

Ainsi W. Hentschel [2]) pense que le phénylcarbonate de sodium ne peut donner d'acide salicylique qu'avec une seconde molécule de phénate de sodium. Ayant une autre opinion sur cette réaction, R. Schmitt [3]) prouva expérimentalement que du phénylcarbonate de sodium chauffé pendant quelques heures dans un tube scellé à 120—130° se transforme presque quantitativement en salicylate de sodium; mais puisque le phénylcarbonate de sodium chauffé se décompose en anhydride carbonique et phénate de sodium, ce dernier corps doit être présent dans la réaction. Mon interprétation repose aussi sur la réaction, qui se produit entre le phénylcarbonate d'éthyle et le phénate de sodium en les chauffant [4]). Ici il se forme du phénétol à côté du salicylate de sodium: $C_6H_5OCOOC_2H_5 + NaOC_6H_5 = \left(C_6H_5OCOC_6H_5\begin{matrix}ONa\\OC_2H_5\end{matrix}\right) = C_6H_5OCOONa + C_6H_5OC_2H_5$. Le phé-

---

[1]) BB. 38 (1905), p. 714.
[2]) Journ. Pr. (2) 27, p. 43.
[3]) Journ. Pr. (2), 31, p. 407.
[4]) W. Hentschel, loc. cit., p. 43.

Digitized by Google

nyl-carbonate de sodium formé peut se transformer de nouveau en salicylate de sodium. Si une addition intermédiaire n'avait pas eu lieu, probablement le salicylate d'éthyle aurait pris naissance.

De même du salicylate de sodium et du phénétol se forment en chauffant du carbonate de phényle avec de l'éthylate de sodium. Ainsi:

$$C_6H_5OCOOC_6H_5 + NaOC_2H_5 = \left(C_6H_5OC\begin{matrix} ONa \\ OC_2H_5 \end{matrix}OC_6H_5 \right) = C_6H_5OCOONa + C_6H_5OC_2H_5.$$

En outre R. Schmitt [1]) communique que dans la réaction en tubes scellés chauffés à 200° du phénate de sodium sur l'éthylcarbonate de sodium, il se forme du salicylate de sodium. Ainsi:

$$C_2H_5OCOONa + C_6H_5ONa = \left(C_6H_5OC(ONa)_2OC_2H_5 \right) = C_6H_4\begin{matrix} COONa \\ OH \end{matrix} + C_2H_5ONa.$$

Il existe aussi au nom du „Chemische Fabrik auf Aktien, vormals E. Schering" [2]), un brevet dans lequel il est dit: que du carbonate de phényle chauffé avec deux molécules de phénate de sodium donne du salicylate de sodium basique, du phénol et de l'éther phénylique. Il y aurait ici de même, d'abord une addition d'une molécule de phénate de sodium, suivie d'une séparation d'éther phénylique, et de nouveau il se serait formé du phénylcarbonate de sodium, qui donnerait avec une autre molécule de phénate de sodium, du salicylate de sodium, qui à son tour formerait du salicylate de sodium basique et du phénol, avec du phénate de sodium non encore entré en réaction.

Selon un autre brevet [3]) il se forme du salicylate de

---

[1]) Journ. Pr. (2) 31, p. 404.
[2]) BB. 17 (1884) Ref. p. 455.
[3]) BB. 17 (1884) Ref. p. 454.

Digitized by Google

sodium et du phénol en fondant ensemble du carbonate de phényle, de l'hydroxyde de sodium en du phénate de sodium dans des quantités équimoléculaires. Par l'addition de l'hydroxyde de sodium et la séparation de phénol, le carbonate de phényle donne dans ces circonstances probablement du phénylcarbonate de sodium, qui se transforme de nouveau en salicylate de sodium.

J'essayai la première de ces indications, et je chauffai de 180—190°, dans un courant d'hydrogène sec, du carbonate de phényle avec une ou deux molécules de phénate de sodium. Bien qu'il se distillât une quantité considérable de phénol, je ne pouvais démontrer la présence ni de l'éther phénylique, ni de l'acide salicylique, ce qui s'accorde avec les observations de W. Hentschel [1]).

Afin d'explorer plus loin la transition du phénylcarbonate de sodium en salicylate de sodium, il faudrait diriger l'échauffement de manière à ce que la réaction ne finît pas, et qu'on eût la possibilité de trouver des produits intermédiaires. Selon R. Schmitt le phénylcarbonate de sodium se transforme quantitativement de 120—130° en tubes scellés en salicylate de sodium, et après la réaction on ne trouve pas de pression remarquable. Je me convainquis de la justesse de cette communication en chauffant en tubes scellés environ 11 gr. de phénylcarbonate de sodium à 120—130°. Après refroidissement il n'y avait pas de pression dans les tubes, et je trouvai une petite quantité de phénol (± 200 mgr.), ce qui est donc tout à fait d'accord avec ces observations.

Puisque Lobry de Bruyn et Tymstra trouvaient après un chauffement de longue durée à 100° un corps avec des propriétés très remarquables, mais ne donnaient pas de chiffres d'analyse dans les mémoires cités, il ne me semblait pas impossible que l'acide sodiumphénol-o-carbonique, qu'ils croyaient avoir obtenu, pût être le corps,

---

[1]) Journ. Pr. (2) 27, p. 44.

Digitized by Google

que je supposais prendre naissance par la transformation intramoléculaire de mon produit d'addition hypothétique

$$C_6H_4\begin{array}{l} OH \\ / \quad ONa \\ CONa \\ \quad OC_6H_5 \end{array} .$$

J'ai donc suivi la méthode de travail de L. de B. et T. [1]).

Ces expériences préliminaires donnèrent des résultats tout autres que ceux qu'ils avaient obtenus; d'abord en ce sens qu'il y avait toujours une forte pression dans les tubes après le chauffage, pression causée par l'acide carbonique libre.

En admettant que le phénylcarbonate de sodium dans ces circonstances se dédouble en phénate de sodium et en acide carbonique, jusqu'à ce que la pression dans le tube soit devenue telle, qu'il y ait équilibre entre cette pression et la tension de dissociation du phénylcarbonate de sodium, et que le phénylcarbonate de sodium, stable sous cette pression, se transforme en salicylate de sodium, on aurait après la réaction des quantités équimoléculaires de phénate de sodium et d'acide carbonique. Ceux-ci se recombineraient en formant du phénylcarbonate de sodium, et ainsi il n'y aurait plus de pression dans le tube.

Afin de constater si cette supposition était juste, je laissai un tube chauffé fermé pendant quatre semaines, mais aussi après ce temps la pression était la même que dans les tubes ouverts directement après le refroidissement.

En admettant que le salicylate se forme par une réac-

---

[1]) Le phénylcarbonate de sodium fut formé par l'absorption de l'anhydride carbonique dans le phénate de sodium sec à la température ordinaire sous faible pression. Cependant, dans l'espoir de l'obtenir cristallisé et par conséquent dans un état offrant plus de garantie d'un corps pur, j'ai une fois dissout le phénate de sodium dans du phénol récemment distillé et maintenu à l'état liquide, soit par une douce chaleur, soit par l'addition d'un peu d'éther, et j'y ai fait passer un courant d'anhydride carbonique sec, mais je n'ai pas réussi.

Digitized by Google

tion directe de l'acide carbonique, devenu libre par l'échauffement, sur le phénate de sodium, on ne trouverait pas de pression dans le tube après l'échauffement, ou bien cette pression aurait disparu après quatre semaines. Par le résultat de cette expérience il est clair, que le phénate de sodium formé par le dédoublement du phénylcarbonate de sodium a disparu, ce qu'on pouvait expliquer par le produit d'addition admis par moi.

Ensuite je trouvai après l'échauffement une quantité non négligeable de phénol, et quand je mis le produit de l'échauffement en contact avec de l'acétone, il se dégagea de l'acide carbonique.

Ces expériences me firent croire que non seulement une partie du phénylcarbonate de sodium était restée non transformée, mais qu'en réalité il s'était formé du salicylate, quoiqu'en petite quantité, et que le traitement des produits de l'échauffement par l'acétone donnait lieu à une réaction avec l'un des corps présents en dégageant de l'acide carbonique.

Je supposai donc qu'on pouvait trouver dans les tubes, après le chauffage, les corps suivants: du phénylcarbonate de sodium non transformé; de l'acide carbonique; du salicylate de sodium et peut-être du salicylate basique; du phénol et les produits intermédiaires d'addition admis par moi.

Donc il me semblait important d'examiner d'abord séparément la conduite de ces corps, en tant qu'ils sont connus, avec de l'acétone et aussi celle du phénate de sodium.

Le phénate de sodium se dissout dans de l'acétone bouillante, dont en refroidissant se cristallisent des aiguilles de plusieurs centimètres de long et presque blanches, qui contiennent $1^1/_2$ molécules d'acétone. Dans le vide sur de l'acide sulfurique elles perdent cette acétone. A la température ordinaire seulement 0.1% de phénate de sodium se dissout dans de l'acétone.

Le phénylcarbonate de sodium développe avec de

Digitized by Google

l'acétone soigneusement séchée de l'anhydride carbonique avec une élévation faible de la température. La quantité monte jusqu'au tiers de celle qui est présente dans le phénylcarbonate de sodium, au moins quand on tient compte de la solubilité relativement grande de l'acide carbonique dans l'acétone. Dans l'acétone et aussi dans l'éther, quand après la réaction de l'acétone on extrait au moyen d'éther, on trouve une quantité de phénol correspondante à celle qu'on pourrait obtenir du phénylcarbonate de sodium employé. Un mélange des carbonates de sodium neutre et acide reste indissous, à peu peu ou tout à fait en quantités moléculaires. La transformation de 3 $C_6H_5OCOONa$ en 3 $C_6H_5OH + CO_2 + NaHCO_3 + Na_2CO_3$ exige deux molécules d'eau. Cependant les essais ayant été faits avec de l'acétone séchée très soigneusement, dans un appareil spécialement arrangé pour ce but, dans lequel ne pouvaient entrer ni humidité ni air humide, il faut bien supposer que cette eau ait pris naissance de l'acétone et alors il faut s'attendre à un produit de condensation de l'acétone, qui cependant ne put être trouvé avec les petites quantités, employées dans mes expériences.

La réaction extrêmement tumultueuse qui donne lieu à la formation de l'acide carbonique reste étrange, et on pourrait se demander si le corps, nommé d'ordinaire phénylcarbonate de sodium, n'est pas en effet seulement un produit d'absorption en quantités moléculaires d'anhydride carbonique par le phénate de sodium.

L'acétone dissout à la température ordinaire environ cinq fois son volume d'acide carbonique.

Le salicylate de sodium se dissout dans l'acétone, dont il cristallise par, ou sans, addition d'essence de pétrole en petites aiguilles, qui peuvent contenir une molécule d'acétone. Par différents dosages je constatai, que la quantité d'acétone varie d'une demie à une molécule entière. A 16° il se dissout dans à peu près 21 parties d'acétone.

Digitized by Google

Le salicylate de sodium basique fut obtenu en aiguilles fines et blanches, qui sont tout à fait insolubles dans l'acétone.

L'action de l'acétone sur ces corps étant maintenant connue, l'examen du phénylcarbonate de sodium chauffé pendant 100 heures fut répété. Cependant sans donner de meilleurs résultats. Une partie fut traitée avec de l'acétone dans le même appareil, qui avait été employé pour le phénylcarbonate de sodium. Une quantité de gaz carbonique fut recueillie, correspondant à une quantité de phénylcarbonate de sodium intact, s'élevant à peu près à 50—60% du produit de la réaction. Une autre partie fut extraite avec de l'éther, ce qui fournit à peu près 14% de phénol, pendant qu'à la fin on trouva encore 10% de salicylate de sodium. La grande quantité de phénol, qui est présente à l'état libre dans le phénylcarbonate de sodium chauffé, est étonnante, puisque le salicylate de de sodium basique n'a pas été trouvé et qu'elle ne peut donc pas être causée par la naissance de ce corps. Quoiqu'on puisse se figurer encore d'autres réactions qui peuvent avoir lieu pendant le chauffage, donnant p. e. de l'eau, qui aurait pu causer la libération du phénol, je n'ai pas réussi à séparer d'autres corps bien définis du produit brut de chauffage.

Je n'ai pu trouver le produit d'addition supposé par moi; peut-être qu'il est détruit par l'acétone de la même manière que le phénylcarbonate de sodium.

Il me semble cependant que les résultats que j'ai obtenus montrent suffisamment, que la formation du salicylate de sodium en partant du phénylcarbonate de sodium n'est pas aussi simple qu'on l'admet d'ordinaire.

Je publie mes résultats, si incomplets qu'ils soient, parce que je n'ai pas l'intention de poursuivre ces recherches, espérant que d'autres seront plus heureux dans le déchiffrement de cette réaction compliquée et non encore assez étudiée

Digitized by Google

Partie Expérimentale.

Phénate de sodium.

Le phénate de sodium fut préparé selon le précepte de De Forcrand [1]), en dissolvant une quantité pesée de sodium dans de l'alcool absolu, en ajoutant la quantité équimoléculaire de phénol redistillé (phénol i. l. cryst. de Kahlbaum), dissout aussi dans de l'alcool absolu, et en distillant ensuite l'alcool dans le vide à 120—130°; de cette manière le produit de la réaction était en même temps débarrassé d'une petite quantité de phénol en excès.

Dosage du sodium dans ce phénate de sodium: 162.6 mgr., chauffés avec de l'acide sulfurique dilué, d'abord au bain marie pour chasser le phénol et puis à la flamme nue, donnèrent 99.1 mgr. de sulfate de sodium ou 19.74 % de Na.

Ce phénate de sodium fut dissous dans de l'acétone bouillante. Par le refroidissement il cristallisait en magnifiques aiguilles, longues de plusieurs centimètres, molles et presque blanches, qui contenaient de l'acétone.

Dosage du sodium: 505.2 mgr. donnèrent 172.8 mgr. de sulfate de sodium ou 11.07 % Na.

Dosage de l'acétone: 4.1645 gr. perdirent dans le vide sur l'acide sulfurique 1.8037 gr. ou 43.31 %. Après deux jours le poids était constant. Dans un essai spécial l'acétone fut dosée qualitativement avec de l'iode et de l'hydroxyde de potassium.

Dosage du sodium dans ce phénate sec: 237.3 mgr. donnèrent 145.3 mgr. de sulfate de sodium ou 19.83 % Na.

Dosage du phénol: Celui-ci fut exécuté selon S. J. Lloyd [2]), avec cette modification, que la solution d'hypobromite de sodium fut prise environ quatre fois plus diluée. 133.0 mgr. furent dissous jusqu'à 50 c. c. Deux fois dix c. c. furent titrés et exigeaient 34.65 et 34.86 c. c. de la solution

---

[1]) De Forcrand. Ann. de Chim. (6) 30, p. 56.

[2]) S. J. Lloyd. Am. Chem. Soc. (1905) 27, p. 16.

Digitized by Google

d'hypobromite de sodium. Ainsi en moyenne 34.75 c. c., correspondant à 21.19 mgr. de phénol; ceci multiplié par cinq = 105.89 mgr. de phénol ou 79.60 %.

$NaOC_6H_5$	contient:	19.84 % de sodium
	trouvé:	19.74 % »
$NaOC_6H_5 + 1^1/_2$ mol. d'acétone	contient:	11.33 % Na et 42.86 % d'acétone
	trouvé:	11.07 % Na et 43.31 % »
$NaOC_6H_5$	contient:	19.84 % Na et peut donner: 81.03 % de phénol
	trouvé:	19.83 % Na et 79.60 % »

Donc ces aiguilles sont une combinaison de phénate de sodium avec une molécule et demie d'acétone: $C_6H_5ONa + 1^1/_2\ C_3H_6O$.

En chauffant du phénate de sodium avec du carbonate de phényle en quantités moléculaires et en proportion de deux molécules de phénate sur une molécule de carbonate dans un courant d'hydrogène sec de 180—190° pendant un à deux jours, il distillait une grande quantité de phénol, mais il ne m'était pas possible de démontrer la présence de l'éther phénylique, ni du salicylate de sodium comme l'exige le brevet cité ci-dessus.

Phénylcarbonate de sodium.

Le phénylcarbonate de sodium fut préparé aussi bien avec le phénate de sodium brut qu'avec celui qui avait été recristallisé, exempt d'acétone. Le phénate de sodium fut traité pendant environ quinze jours avec du gaz carbonique, séché par du chlorure de calcium et du pentoxyde de phosphore, sous une faible pression, environ $^1/_{10}$ d'atmosphère.

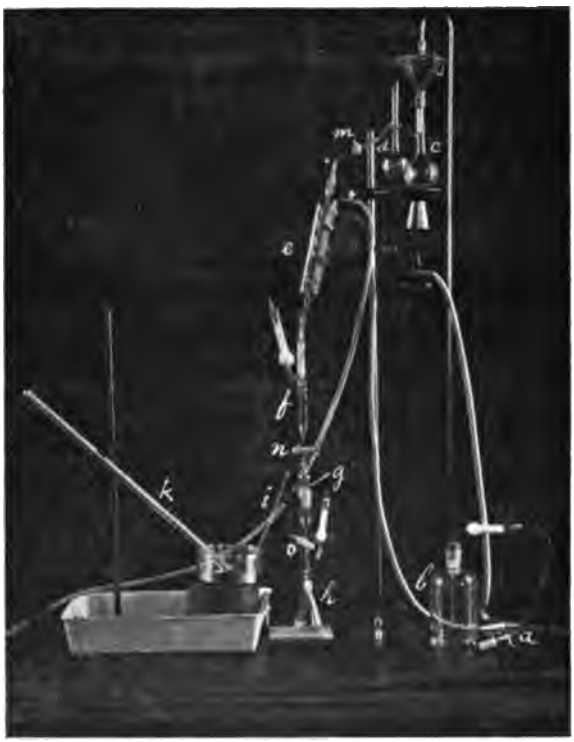
Dosage du sodium dans ce phénylcarbonate de sodium; 324.7 mgr. donnèrent 144.7 mgr. de sulfate de sodium ou 14.43 % Na.

Dosage du phénol: 342.3 mgr. furent dissous jusqu'à 100 c.c., et trois fois dix c.c. de cette solution furent titrés, ce qui donna 59.57; 59.44; 59.36 % de phénol. En moyenne 59.49 %.

$C_6H_5OCOONa$	contient:	14.37 % Na et peut donner 58.75 % de phénol.
	trouvé:	14.43 % Na et 59.49 % de phénol.

Digitized by Google

L'action de l'acétone sur ce phénylcarbonate de sodium fut étudiée dans un appareil spécialement construit dans le but d'éviter tout accès d'humidité. Les deux ballons à distiller *c* et *d* de la figure sont réunis à un réfrigérant en serpentin *e* au moyen d'un robinet à double voie *m*. Ce



réfrigérant est taillé dans un récipient *f* divisé en c.c., communiquant au côté supérieur avec l'air par un tube rempli de chlorure de calcium et au côté inférieur par un robinet *n* avec la partie de l'appareil *g* dans laquelle se fait la réaction. Celle-ci se compose de deux tubes, s'adaptant l'un sur l'autre, d'un diamètre intérieur de deux centimètres et d'une longueur ensemble à peu près de dix centimètres. La partie supérieure porte un tube à dégagement de gaz *i*; la partie inférieure se termine par un robinet *o*

Digitized by Google

relié au moyen d'une pièce taillée avec un récipient selon Erlenmeyer *h* de 150 c.c.; ce récipient communique avec l'air extérieur par un tube à chlorure de calcium. L'espace *g* où la réaction doit se produire contient une gousse d'extraction pour le phénylcarbonate de sodium. Dans le ballon distillatoire *d* on met du fil de sodium sur lequel on verse de l'éther récemment rectifié sur du sodium, tandis qu'on place sur l'autre ballon *c* un entonnoir à couvercle, par lequel passe un tube recourbé se terminant dans une bouteille *b*, contenant de l'acétone sur du sulfate de sodium fondu, et pourvu d'un bouchon doublement percé; un petit tube rempli de chlorure de calcium passe par la deuxième ouverture. Tout l'appareil étant séché soigneusement, une gousse d'extraction soigneusement séchée aussi est mise dans l'espace de réaction *g*, et l'on y verse une quantité pesée du phénylcarbonate de sodium. Le tube à dégagement de gaz *i* est placé dans une cuve à mercure sous une éprouvette divisée *k*. Dans l'entonnoir du ballon *c* on met un filtre séché et à l'aide d'une petite machine pneumatique *a* on fait monter un peu de l'acétone sur le filtre qui le débarrasse du sulfate de sodium entraîné. Puis on fait distiller à peu près 4—5 c.c. de cette acétone dans le récipient divisé *f*. Ensuite le robinet *m* est fermé et au moyen de la machine pneumatique *a* qu'on attache maintenant au tube à chlorure de calcium du récipient *f* on détermine une pression en *f* qui, lorsqu'on ouvre partiellement le robinet *n*, fait couler l'acétone sur le phénylcarbonate de sodium en *g*, ce qui produit aussitôt un violent dégagement de gaz carbonique qui est recueilli sur le mercure et mesuré. La réaction terminée, on fait communiquer l'appareil au moyen du robinet *m* avec le ballon distillatoire *d* contenant de l'éther, duquel on distille autant sur le produit de la réaction en *g*, que *g* en soit rempli tout à fait, et on ouvre après quelque temps le robinet *o*, par lequel l'extrait éthéré coule dans le récipient d'Erlenmeyer *h*. Cette opération est répétée jusqu'à ce que le produit de

Digitized by Google

la réaction soit épuisé, qui est débarrassé ensuite de l'éther par un courant d'air sec. L'extrait éthéré fut enlevé et agité avec une lessive de soude pure; ensuite la solution alcaline fut délivrée sur un bain-marie de l'acétone et de l'éther, dissoute jusqu'à un volume déterminé dans de l'eau et dans une partie de cette solution le phénol fut dosé. Comme il parut que le gaz carbonique était soluble dans l'acétone, sa solubilité fut mesurée en introduisant quelques c.c. d'acétone sec dans un tube divisé rempli de mercure; on y fit entrer ensuite du gaz carbonique sec et on laissa les deux corps en contact, tandis que la pression fut chaque fois égalisée à la pression de l'atmosphère. Lorsque l'acétone était saturée, elle paraissait avoir absorbé à peu près cinq fois son volume de gaz carbonique; cette solubilité entra toujours en ligne de compte dans mes expériences. Comme l'acétone ne sera pas toujours saturée tout à fait, il reste quelque inexactitude dans les résultats obtenus.

Dans un essai spécial je me convainquis, que le gaz produit n'était que du gaz carbonique. Pour cela du phénylcarbonate de sodium fut mis dans un matras, dans lequel d'un côté du gaz carbonique pur pouvait être introduit, pendant que de l'autre côté il se trouvait un cylindre gradué comme on les emploie dans les dosages d'azote.

L'appareil fut rempli de gaz carbonique après que le phénylcarbonate de sodium y avait été introduit. Ensuite de l'acétone fut ajoutée par un entonnoir à robinet, et en effet le gaz produit fut absorbé quantitativement par la solution d'hydroxyde de potassium dans le cylindre; ensuite un courant de gaz carbonique fut dirigé par l'appareil, qui fut aussi absorbé tout à fait; donc le gaz développé se composait tout à fait d'anhydride carbonique.

Avec l'appareil décrit ci-dessus les résultats suivants ont été obtenus:

1er Dosage: 1003.9 mgr. de phénylcarbonate de sodium, 5.5 c. c. d'acétone; recueillis 27.5 c. c. de CO_2. La solubilité du gaz carbonique dans de l'acétone étant portée en

Digitized by Google

ligne de compte, et déduction étant faite du volume de l'acétone employée, ce chiffre devient 49.5 c.c. de CO_2 = 89 mgr., ou 8.9% du phénylcarbonate de sodium employé. Dans l'extrait éthéré 579.84 mgr. de phénol ou 57.76% furent trouvés. Le résidu montrait une teneur en sodium de 37.44%, et ne moussa plus à l'addition d'eau (réaction sur le phénylcarbonate de sodium.) Il mousse bien à l'addition d'une goutte d'acide dilué. Il ne contient presque plus de matière organique.

2e Dosage: 997.1 mgr. de phénylcarbonate de sodium; 5.5 c. c. d'acétone y furent pressés; 35.5 c. c. de CO_2 furent recueillis ou, après correction pour la solubilité et le volume de l'acétone, 57.3 c.c. de CO_2 = 105.5 mgr. = 10.4%. Dans la solution éthérée 525.3 mgr. de phénol ou 52.7% furent trouvés. Le résidu contenait 33.48% de Na.

3e Dosage: 746.9 mgr. de phénylcarbonate de sodium; 5.5 c. c. d'acétone y furent pressés. Recueillis 25 c. c. ou, après les corrections, 47 c.c. de CO_2 = 84.6 mgr. = 11.3%. La solution éthérée contenait 430.9 mgr. de phénol ou 55.4%. Le résidu contenait 34.98% de Na.

Ces chiffres conduisent à représenter la réaction par l'équation suivante:

$$3\,C_6H_5OCOONa + 2\,H_2O = 3\,C_6H_5OH + CO_2 + NaHCO_3 + Na_2CO_3.$$

Cette équation exigerait:
58.75% de phénol; 9.17% de CO_2 du phénylcarbonate de sodium employé; 36.3% de Na du mélange de $NaHCO_3$ + Na_2CO_3.

Trouvé:	57.76% de phénol;	8.9% CO_2;	37.4% Na dans le résidu.
	52.7 % „	10.4% „	33.5% „
	55.4 % „	11.3% „	35.0% „

Ces résultats me semblent assez précis pour conclure que la réaction s'est passée selon l'équation donnée. Mais, comme tous les soins possibles pour exclure l'humidité étaient pris, l'eau, nécessaire à cette réaction, est obtenue probablement par la condensation de l'acétone. L'acétone

Digitized by Google

avait été séchée d'abord sur du sulfate de sodium fondu, distillée et ensuite conservée pendant quelques semaines sur du sulfate de sodium fondu dans un flacon bien bouché.

Salicylate de sodium. D'abord la solubilité de ce corps dans l'acétone fut déterminée. 22.037 gr. d'une solution saturée à 16° laissèrent après l'évaporation 0.5997 gr. de salicylate de sodium. Ainsi une partie du salicylate de sodium se dissout dans à peu près 21 parties d'acétone à 16°. Il est précipité de cette solution à l'aide d'essence de pétrole. Recristallisé avec ou sans addition d'essence de pétrole, il contient de l'acétone de cristallisation. Dans le salicylate de sodium recristallisé j'ai trouvé une quantité de sodium de 11.24%; 11.43%; 11.12%; 11.44%; 10.56%. Le salicylate de sodium anhydre contient 14.37% de Na, et s'il cristallisait avec une molécule d'acétone il contiendrait 10.55% de Na. Les chiffres trouvés varient entre ces deux et probablement le salicylate de sodium recristallisé dans l'acétone est un mélange en quantités variables de salicylate de sodium, avec et sans acétone de cristallisation.

Pour empêcher la forte réduction du sulfate de sodium pendant le dosage du sodium on ajouta un peu d'acide oxalique pur.

Une analyse entière du sel séché à 100° donna les résultats suivants: 152.2 mgr. de salicylate de sodium donnèrent 67.2 mgr. de sulfate de sodium ou 14.31% de Na. 148.3 mgr. du salicylate de sodium donnèrent 43.0 mgr. de H_2O = 3.22% de H et 284.8 mgr. de CO_2 ou 52.37% de C. Dans cette analyse la matière fut ajoutée à un mélange d'une partie de dichromate de potassium et de neuf parties de chromate de plomb.

Détermination du poids moléculaire selon la méthode ébullioscopique de Landsberger avec de l'acétone comme dissolvant, qui avait la constante 16.7: En ajoutant 0.8207 gr. de salicylate de sodium le point d'ébullition s'éleva de 0.37°, d'où M = 282.

Digitized by Google

$C_7H_5O_3Na$ contient: 14.37 % Na; 52.50 % C et 3.16 % H. Poids moléculaire = 160
trouvé: 14.31 % Na; 52.37 % C et 3.22 % H. „ „ = 282.

Le salicylate de sodium montre donc dans l'acétone comme dissolvant un poids moléculaire anormal.

Réaction avec l'iodure de méthyle. Du salicylate de sodium séché à 100° et un peu plus qu'une molécule d'iodure de méthyle furent chauffés ensemble en tube scellé pendant trois jours à 140—150°. Le contenu du tube fut extrait par le benzène, filtré et le benzène distillé. Il s'était seulement formé une quantité tout à fait négligeable de salicylate de méthyle.

Réaction avec le phénate de sodium. En chauffant du salicylate de sodium sec avec du phénate de sodium sec, en proportions moléculaires, dans un courant d'hydrogène sec de faible pression au moyen d'un bain métallique de 140—150°, du phénol commençait à distiller. La température du bain fut successivement élevée jusqu'à 180—190° et entretenue durant un jour, pendant lequel du phénol distillait régulièrement. Le résidu extrait par l'acétone contenait 25.27 % de Na, comme le salicylate de sodium basique. Il est donc bien vraisemblable que le salicylate de sodium s'est transformé, et le chauffant avec du phénate de sodium, en phénol et salicylate de sodium basique. Ceci correspond à la communication de R. Schmitt [1]).

Salicylate de sodium basique. Pour la préparation de ce sel j'ai suivi le précepte de W. H. Perkin [2]). 3.5 gr. de sodium dissous dans 250 c. c. d'alcool de 95 % furent chauffés jusqu'à l'ébullition, puis on ajouta une solution bouillante de 10 gr. d'acide salicylique dans 100 c. c. du même alcool (on avait donc deux atomes de sodium sur une molécule d'acide salicylique). Après quelques instants le salicylate de sodium basique cristallisa en belles et fines aiguilles, mais il était encore mêlé avec du salicylate de

[1]) Journ. pr. (2) 31, p. 408.
[2]) Chem. News (1868) 18, p. 110.

Digitized by Google

sodium. Pour l'en débarrasser il est nécessaire de le pulvériser finement et de l'extraire avec de l'acétone, dans laquelle le salicylate de sodium basique est tout à fait insoluble. Quand on évapore l'acétone, avec lequel on a extrait le salicylate de sodium basique contenant encore du salicylate de sodium, et qu'on dissout le résidu dans l'eau, cette solution a une réaction neutre, ce qui prouve qu'elle ne contient pas trace de salicylate basique, qui dans ces circonstances présente une réaction fortement alcaline. Un dosage du sodium dans le salicylate de sodium basique, extrait par l'acétone, donna les résultats suivants: 103.1 mgr. de salicylate basique donnèrent 80 3 mgr. de sulfate de sodium ou 25.23 % de Na. La théorie exige 25.27 %. Il n'est pas possible de recristalliser le salicylate basique, puisqu'il est insoluble dans l'alcool absolu, et que dans l'alcool dilué il se décompose hydrolytiquement et ne cristallise plus.

Chauffage du phénylcarbonate de sodium:

Je communiquerai ici seulement quelques-unes du grand nombre d'expériences faites, mais qui toutes donnèrent des résultats tout à fait analogues; toujours après le chauffage on observait une pression considérable dans les tubes et toujours on y trouvait du phénol libre.

10 gr. de phénylcarbonate de sodium furent introduits dans un tube de verre enfermé dans un tube de Pfungst d'une capacité de 360 c. c. Ensuite le tube fut evacué, rempli de gaz carbonique sec, et chauffé pendant 110 heures dans un bain-marie bouillant. Après refroidissement 468 c. c. d'anhydride carbonique furent recueilis à 15° en 765 mm. de pression, ce qui veut dire environ le quart de la quantité présente dans le phénylcarbonate de sodium employé. Du produit de la réaction il était possible d'extraire 1 gr. de phénol. Puis le résidu fut dissous aussi bien que possible dans l'acétone. Du moment où le résidu est en contact avec l'acétone, un dégagement de gaz accompagné d'une élévation de la température a lieu. Ce phénomène était la cause de l'examen de l'action de l'acétone sur le phényl-

Digitized by Google

carbonate de sodium, que j'ai communiqué déjà plus haut. La solution dans de l'acétone ne se laissa filtrer que difficilement; on ajouta plus tard au filtrat un peu d'essence de pétrole. Il s'en cristallisa un corps dont le poids s'éleva jusqu'à 10 % de celui du phénylcarbonate de sodium employé; par maintes recristallisations au moyen d'acétone et d'essence de pétrole il fut purifié. C'était un corps cristallisant en aiguilles blanches, qui contiennent une molécule d'acétone, s'évaporant déjà à l'air. 136.7 mgr. donnèrent 44.9 mgr. de sulfate de sodium ou 10.64 % Na. Calculé pour $C_7H_5O_3Na + C_3H_6O$: 10.55 % Na.

Alors le corps fut séché à 110° pendant quatre heures, jusqu'au poids constant, dans un tube exsiccateur selon Liebig, par lequel on dirigeait un courant d'air sec. L'acétone fut recueillie dans de l'eau et sa présence constatée par la formation d'iodoforme. 95.0 mgr. du corps séché donnèrent 40.9 mgr. de sulfate de sodium = 13.96 % Na. — 184.9 mgr. donnèrent 55.7 mgr. H_2O = 3.38 % H et 355.9 mgr. CO_2 = 52.49 % C. Une détermination ébullioscopique du poids moléculaire selon Landsberger avec de l'acétone comme dissolvant, dont on accepta 16.7 comme constante, donna une augmentation du point d'ébullition de 0.38° pour 0.4475 gr. dissous dans 18.73 gr. d'acétone.

$C_7H_5O_3Na$ contient: 14.37 % Na; 3.16 % H; 52.50 % C, et a le poids moléculaire 160.
trouvé: 13.96 % Na; 3.38 % H; 52.49 % C, et un poids moléculaire 271.

Ce corps fut chauffé dans un tube scellé avec un peu plus qu'une molécule d'iodure de méthyle pendant trois jours à 145—155°. Le produit de la réaction fut extrait par le benzène; une quantité tout à fait négligeable de salicylate de méthyle seulement entra en dissolution.

Puisque tous ces résultats s'accordent avec ceux qui ont été obtenus avec le salicylate de sodium, que les deux corps ont la même composition atomique, que tous les deux peuvent cristalliser avec une molécule d'acétone, que tous deux présentent la même anomalie dans la détermination ébullioscopique du poids moléculaire, que tous deux ne

Digitized by Google

réagissent qu'en quantité négligeable avec de l'iodure de méthyle, il n'y a aucune objection pour déclarer ces deux corps identiques, et par conséquent, pour tenir pour du salicylate de sodium le produit obtenu en chauffant le phénylcarbonate de sodium.

Lors d'une reprise de cette expérience la quantité d'anhydride carbonique dégagée par l'acétone dans le produit chauffé fut déterminée. Le phénylcarbonate de sodium fut chauffé cette fois dans un tube scellé, rempli d'acide carbonique, à 100° pendant 99 heures. En ouvrant le tube on constata une pression considérable. 1.0415 gr. furent traités avec de l'acétone dans le même appareil employé pour le phénylcarbonate de sodium; en employant 3 c. c. d'acétone 22 c. c. de CO_2 furent recueillis. Après correction pour la solubilité du CO_2 dans l'acétone et pour le volume de l'acétone ce nombre devint 34 c.c. ou 61.2 mgr. de CO_2. Ceci correspondrait à 665 mgr. de phénylcarbonate de sodium; par conséquent dans le produit de la réaction encore environ 64% de phénylcarbonate de sodium non transformé seraient présents.

A une autre reprise de cette expérience la quantité de phénol fut dosée plus exactement, ainsi que la quantité de CO_2 dégagée par le chauffage.

16.7 gr. de phénate de sodium sec furent séchés encore une fois dans un tube selon Carius à 160° dans un courant d'hydrogène sec sous une pression de 15—20 mm. pendant un jour et demi. Le poids avait diminué de 0.1 gr. Le tube fut rempli ensuite de CO_2, séché sur du H_2SO_4, du $CaCl_2$ et du P_2O_5; le sel restait sous une petite pression en contact avec le CO_2. Après quatre semaines il y avait une augmentation du poids de 6.32 gr., pendant que la théorie exige pour la transition en phénylcarbonate de sodium une augmentation de 6.33 gr. Dans le tube se trouvaient donc 23.0 gr. de phénylcarbonate de sodium. Le tube fut scellé et chauffé ensuite, pendant 100 heures, à 100°, et restait encore fermé pendant quatre semaines et demie. En ouvrant

Digitized by Google

le tube à la flamme un fort dégagement de gaz eut lieu; on constata une diminution du poids de 0.837 gr., ce qui correspond à 465 c. c. de CO_2. Puisque la capacité du tube était environ de 65 c. c, la pression avait été forte.

21.45 gr. du résidu furent extraits dans un appareil Soxhlet par de l'éther sec et dans l'extrait le phénol fut dosé. Trouvé: 2.992 gr. de phénol ou presque 14°/₀.

Digitized by Google

Digitized by Google

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS.

Observations au sujet de la volatilité relative de divers groupes d'éthers acétiques [1]),

PAR *M.* LOUIS HENRY.

Cette note peut servir de complément à celle que renferme le numéro d'avril du Bulletin [2]), dans laquelle je m'occupe de la volatilité de „divers éthers acétiques" par rapport „aux alcools correspondants".

Elle se rattache directement aussi à une note plus ancienne, publiée ici même en 1902 et intitulée: Observations au sujet de la volatilité dans les composés carbonés, dans ses rapports avec les poids et les formules moléculaires [3]).

La volatilité trouve dans les composés carbonés, comme ailleurs, son expression et sa mesure, avec un certain degré de précision, dans le point d'ébullition. Elle est en relation directe avec leur poids moléculaire et l'on peut dire, en pleine vérité, que, toutes choses égales d'ailleurs, elle est d'autant plus grande que le poids moléculaire est moins élevé.

---

[1]) Extrait des Bull. de l'Acad. roy. de Belgique (Classe des, sciences), n°. 7, pp. 742—764, 1907.

[2]) Page 285. — Ce Recueil XXVI, p. 438.

[3]) Bull. de l'Acad. roy. de Belgique (Classe des sciences), n°. 8 pp. 537—582 (année 1902.) — Ce Recueil XXII, p. 211.

Digitized by Google

Le remplacement de H, 1 en poids, dans une molécule carbonée, par le radical acétyle, $H_3C—\underset{|}{C}=O$, 43 en augmentant le poids moléculaire, doit par conséquent diminuer la volatilité et élever le point d'ébullition. Et à ne considérer la question qu'au point de vue gravimétrique, l'élévation dans le point d'ébullition du composé primitif doit être d'autant plus considérable que le poids moléculaire de celui-ci était plus faible et a subi ainsi, du chef de cette substitution, une augmentation plus grande.

Il s'en faut de beaucoup que les choses se passent en réalité aussi simplement, et conformément à ces principes généraux.

Il y a en effet à considérer la nature de l'élément auquel l'hydrogène, qui subit la substitution acétique, était associé, et alors que cette substitution atteint de l'hydrogène fixé sur le carbone, la nature des éléments divers fixés sur le carbone lui même. Voici quelques exemples de l'importance de ces circonstances, exemples du genre le plus simple, puisqu'ils concernent exclusivement des composés monocarbonés:

$H_3C—OH$	Eb. + 66°	— 9°
$H_3C—O.CO.CH_3$	— + 57°	
$H_3C—SH$	Eb. + 6°	+ 90°
$H_3C—S.CO.CH_3$	— + 96°	
$H_3C—N<^{CH_3}_{H}$	Eb. + 7°	+ 158°
$H_3C—N<^{CH_3}_{CO—CH_3}$	— 165°	
$H.CN$	Eb. + 26°	+ 67°
$CH_3—CO—CN$	— + 93°	
$H.CCl_3$	Eb. 60°	+ 110°
$CH_3—CO.CCl_3$	— 170°	

Digitized by Google

$H_3C—OH$	Eb. 66°	— 9°
$H_3C—O.CO.CH_3$	— 57°	
$H_3C—OH$	Eb. 66°	+ 82°.
$H_3C—CO.CH_2—OH$	— 148°	

A ne considérer les choses que superficiellement, telles qu'elles se présentent d'elles-mêmes, et en employant les formules représentatives des corps dont on fait généralement et couramment usage, il semble que la volatilité relative des composés produits à la suite d'une substitution acétique, n'est soumise à aucune règle rationnelle, et je dirais volontiers abandonnée „au hasard", si je n'éprouvais une répugnance profonde à faire usage de ce mot vide de sens. Toutes ces singularités, ces exceptions apparentes s'évanouiraient, et tout rentrerait dans la règle, si l'on était renseigné d'une manière moins imparfaite sur la grandeur réelle de la molécule des corps dans leur état naturel. Les formules moléculaires généralement en usage se rapportent en effet à l'état gazeux, ou, ce qui en est l'équivalent, à l'état de solution étendue dans certains menstrues. Pour certains corps, ces formules sont applicables aussi à l'état liquide, mais pour d'autres, que l'on dit „polymérisés", ou mieux peut-être „associés", ces formules doivent être multipliées par un coefficient *n* plus ou moins élevé, pour représenter la molécule réelle dans des états autres que l'état de gaz ou de vapeur parfaits.

Ces coefficients d'„association" ont des valeurs diverses, non seulement pour les fonctions diverses que peuvent remplir les composés carbonés, mais pour une même fonction considérée aux divers étages de la série de carburation ou influencée par le voisinage de certains groupements, radicaux ou éléments étrangers. Il arrive ainsi qu'une substitution acétique, de H par $CH_3—CO$, est loin d'exercer en réalité la modification dans le poids moléculaire que les

Digitized by Google

apparences autoriseraient à admettre, alors qu'on ne tient compte que des formules mono-moléculaires habituelles.

J'ai choisi comme base de mon argumentation les éthers acétiques pour divers motifs:

a) D'abord, parce que se faisant aisément, par des procédés variés, ce sont eux qui existent en plus grand nombre.

b) Ensuite parce qu'ils sont doués d'une stabilité, sous l'action de la chaleur, que l'on ne rencontre pas toujours dans d'autres éthers, soit moins oxy-carbonés comme les formiates, soit plus carbonés comme ceux des acides gras proprement dits.

c) Enfin, à cause de l'élévation de leur poids moléculaire, par rapport aux alcools.

A. — Série d'hydroxylation de l'isopentane.

A l'isopentane $\begin{matrix}H_3C\\H_3C\end{matrix}>CH—CH_2—CH_3$ se rattachent trois alcools mono-hydroxylés, dans les chaînons $>CH$, $—CH_2—$ et CH_3, tertiaire, secondaire et primaire. On sait que le coefficient d'association des molécules des alcools mono-hydroxylés, à l'état liquide, est à son maximum dans les alcools primaires, à son minimum dans les isomères tertiaires correspondants. C'est ainsi qu'il se fait que la différence entre ces alcools en C_5 et leurs acétates va en augmentant régulièrement du dérivé primaire au dérivé tertiaire:

$\begin{matrix}H_3C\\H_3C\end{matrix}>CH—CH_2—CH_2(OH)$	Eb. 130°		
$—CH_2(OAc)$	— 142°	+ 12°	
$\begin{matrix}H_3C\\H_3C\end{matrix}>CH—CH(OH)—CH_3$	Eb. 113°		
$—CH(OAc)—$	— 130°	+ 17° [1])	

[1]) L'acétate du méthyl-isopropyl-carbinol est renseigné dans Beilstein, t. I, 3e édit., p. 409, comme bouillant à 125°, selon Wurtz. Il y a là une double erreur. L'acétate dont Wurtz s'est occupé, c'est

Digitized by Google

H_3C	$>C(OH)-CH_2-CH_3$	Eb. 102°	+ 23°
H_3C	$>C(OAc)-$	— 125°	

On remarquera que, malgré cette circonstance, les différences entre les points d'ébullition concordent sensiblement dans les séries des alcools et des acétates correspondants:

Alcools . . . . 102°—113°—130°
11° 17°

Acétates . . . . 125°—130°—142°
5° 12°

B. — **Acétates des alcools halo-substitués.**

1. — *Alcool fluoré.*

On connaît l'alcool éthylique bi-fluoré $Fl_2CH-CH_2(OH)$, mis au jour par M. F. Swarts [1]). Je m'en occuperai tout d'abord parce que, au point de vue où je me suis placé, c'est celui sur lequel on possède les renseignements les plus complets:

	Poids moléculaire.	Ebullition.	
$H_3C-CH_2(OH)$	46	78°	— 1°
$H_3C-CH_2(OAc)$		77°	
$Fl_2HC-CH_2(OH)$	82	95°	+ 11°
$Fl_2HC-CH_2(OAc)$		106°	

l'acétate de l'hydrate d'amylène d'autrefois, aujourd'hui l'alcool amylique tertiaire ou le diméthyl-éthyl-carbinol ($H_3C_2=-C(OH)-CH_2-CH_3$.

Le véritable acétate iso-amylique secondaire, produit de l'action de CH_3-COCl sur l'alcool, bout à 130° sous la pression ordinaire. Je m'en occuperai dans un travail spécial sur cet alcool.

[1]) Bull. de l'Acad. roy. de Belgique (Classe des sciences) pour 1902. pp. 731—760.

Digitized by Google

Quoique l'alcool bi fluoré ait un poids moléculaire presque le double, sa transformation en acétate constitue, au point de vue de la volatilité relative, un fait d'un tout autre genre que la transformation de l'alcool primitif en ce même éther. La raison de cette différence doit être cherchée dans la différence des coefficients d'association, à l'état liquide, de ces deux alcools. Voici comment s'exprime à ce sujet M. F. Swarts:

... „L'association de l'alcool bi-fluoré à l'état de liquide pur est „beaucoup moins forte que celle de l'alcool éthylique. Les valeurs de „K [1]) sont pour ce dernier de 1.083 entre 16° et 46°, de 1.172 entre „46° et 78°; les coefficients d'association correspondants de 2.74 et 2.43.

„Les valeurs de K pour l'alcool bi-fluoré étant respectivement 1.263 „entre 17°8 et 35°4, 1.407 entre 35°4 et 78°4, on trouve pour les coeffi-„cients d'association correspondants à ces températures 1.679 et 1.507.

„Les mesures de tension superficielle ont donné à cet égard des „résultats concordant avec ceux qu'avait fournis la cryoscopie [2])".

A ne considérer ces composés que dans leur forme moléculaire, il paraît étrange que la substitution de H_2, 2 en poids, par Fl_2, 38 en poids, dans le groupement $—CH_3$, détermine, dans le point d'ébullition, une élévation plus considérable dans l'acétate que dans l'alcool.

Alcools.

	Poids moléculaire.		Ebullition.	
$CH_3—CH_2(OH)$	46	36	78°	+ 18°
$Fl_2CH—CH_2(OH)$	82		96°	
$CH_3—CH_2(OAc)$	88	36	77°	29°
$Fl_2CH—CH_2(OAc)$	124		106°	

Cette différence trouve sa raison d'être et son explication dans la différence des poids moléculaires réels, des alcools et des acétates, à l'état liquide, jointe à la différence des groupements fonctionnels —OH et —OAc.

[1]) Se rapportant à la mesure de la tension superficielle, selon Ramsay et Shields.

[2]) Mémoire cité, p. 746.

Digitized by Google

2. — *Alcools chlorés.*

D'une manière générale, il en est des alcools chlorés, vis-à-vis de leurs acétates, comme de l'alcool fluoré que je viens d'examiner:

Dérivés en C_2.

$H_3C—CH_2(OH)$	46	Eb. 78°	— 1°
$—CH_2(OAc)$		— 77°	
$ClCH_2—CH_2(OH)$	80.5	Eb. 130°	+ 15°
$—CH_2(OAc)$		— 145°	
$Cl_2CH—CH_2(OH)$ [1])	115.0	Eb. 146°	+ 20°
$—CH_2(OAc)$ [1])		— 166°	
$Cl_3C—CH_2(OH)$	149.5	Eb. 150°	+ 20° [2])
$—CH_2(OAc)$		— 170°	

Dérivés en C_3.

Alcools primaires.

$H_3C—CH_2—CH_2(OH)$	Eb. 97°	+ 4°
$—CH_2(OAc)$	— 101°	
α) $CH_3—CHCl—CH_2(OH)$	Eb. 133°	+ 20°
$—CH_2(OAc)$	— 153°	
β) $CH_2Cl—CH_2—CH_2(OH)$	Eb. 160°	+ 5°
$—CH_2(OAc)$	— 165°	

---

[1]) Delacre, Bull. de l'Acad. roy. de Belgique. t. XIII (3e sér.), p. 235, année 1887.

[2]) Les chloro-acétates éthyliques sont sensiblement plus volatils que les acétates des alcools chlorés correspondants; cette différence est à son maximum dans les dérivés bi-chlorés:

$Cl_2HC—CH_2.(O.CO—CH_3)$	Eb. 166°
$H_3C—CH_2.(O.CO—CHCl_2)$	— 157°

Digitized by Google

On voit que si l'influence de la présence du chlore sur la valeur du coefficient d'association du composant $H_2C—OH$ est puissante dans le dérivé α secondaire $\overset{|}{\underset{|}{C}}HCl$, elle doit avoir cessé, ou à peu près, dans le dérivé primaire β H_2CCl, puisqu'ici la différence entre l'alcool et son acétate est sensiblement la même que dans l'alcool propylique primaire $CH_3-CH_2—CH_2(OH)$ primitif.

Dérivés en C_3.

Alcools secondaires.

$H_3C—CH(OH)—CH_3$	Eb. 82°	+ 6°
—CH(OAc)—	— 88°	
$ClCH_2—CH(OH)—CH_3$	Eb. 128°	+ 21°
—CH(OAc—	— 149°	
$ClCH_2—CH(OH)—CH_2Cl$	Eb. 176°	+ 20°
—CH(OAc)—	— 196°	
$ClCH_2—CH(OH)—CH_2Br$	Eb. 196°	+ 22° [1]
—CH(OAc)—	— 218°	
$ClCH_2—CH(OH)—CH_3$	Eb. 128°	+ 21°
—CH(OAc)—	— 149°	
$Cl_2CH—CH(OH)—CH_3$ [2]	Eb. 145°—148°	
—CH(OAc)—	"	

[1]) Cet acétate — ou acéto-chlorobromhydrine — a été fait par la réaction du $(CH_3—CO)Cl$ sur la chloro-bromhydrine glycérique bi-primaire $ClCH_2—CH(OH)—CH_2Br$, laquelle résulte elle-même de la réaction de l'acide bromhydrique HBr aq. en solution concentrée sur l'épichlorhydrine $ClCH_2—\underset{O}{CH—CH_2}$.

Cet acétate constitue un corps tout à fait analogue au dérivé bi-chloré correspondant.

[2]) Wohl et Roth, Berichte, etc., t. XL, p. 217, année 1907.

Digitized by Google

$Cl_3C—CH(OH)—CH_3$	Eb. 161°	+ 20°
—CH(OAc)—	— 181°	

Dérivés en C_4.

Alcools tertiaires.

$\begin{matrix}H_3C\\H_3C\end{matrix}>C(OH)—CH_3$	Eb. 82°	+ 14°
$>C(OAc)—$	— 96°	
$\begin{matrix}H_3C\\H_3C\end{matrix}>C(OH)—CH_2Cl$	Eb. 126°	+ 27°
$>C(OAc)—$	— 153°	
$\begin{matrix}H_3C\\H_3C\end{matrix}>C(OH)—CHCl_2$	Eb. 151°	+ 24°
$>C(OAc)$	— 175°	
$\begin{matrix}H_3C\\H_3C\end{matrix}>C(HO)—CCl_3$ [1])	Eb. 170°	+ 21°
$>C(OAc)—$	— 191°	

On constate entre les dérivés monochlorés, alcool et acétate, une différence beaucoup plus considérable, environ le double, qu'entre l'alcool tertiaire en C_4, simple, et son acétate. Cette différence est à son maximum dans les dérivés monochlorés; elle diminue dans les dérivés bichlorés et s'affaiblit encore dans les dérivés trichlorés. L'augmentation progressive du poids moléculaire se fait ainsi sentir [2]).

---

[1]) De la réaction de $CH_3 . MgBr$ sur $CCl_3—CO(OCH_3)$.

[2]) On remarque que la chloruration successive d'un groupement $—CH_3$ détermine des effets différents, quant à la volatilité, dans les séries des alcools et des acétates tertiaires en C_4.

Alcools.

$\begin{matrix}H_3C\\H_3C\end{matrix}>C(OH)—CH_3$	Eb. 82°	+ 44°
$—CH_2Cl$	— 126°	+ 25°
$—CHCl_2$	— 151°	+ 19°
$—CCl_3$	— 170°	

Digitized by Google

C. — Nitriles-alcools et acétates correspondants.

Voici les faits:

$NC—CH_2(OH)$	Eb.	183°	— 2° à 3°
$—CH_2(OAc)$	—	180°—181°	
$NC—CH_2—CH_2(OH)$	Eb.	222°—225°	— 8° à 10°
$—CH_2(OAc)$	—	214°—215°	
$NC—(CH_2)_2—CH_2(OH)$	Eb.	238°—240°	± 0°
$—(CH_2(OAc)$	—	237°	
$NC—CH_2—CH(OH)—CH_3$	Eb.	220°	— 10°
$—CH(OAc)$	—	210°	

Tous ces nitriles, à part le dernier, sont alcools primaires; leurs acétates sont indistinctement, qu'ils soient continus ou discontinus, plus volatils que les alcools correspondants.

Cette circonstance trouve son explication dans le fait que ces nitriles-alcools sont „moléculairement associés" à l'état liquide, tout à la fois par le composant nitrile —CN et par le composant alcool $H_2C(OH)$; la dissociation moléculaire, déterminée par la transformation en éther acétique, n'a lieu que dans le groupement alcool.

D. — Alcools et mercaptans correspondants.

Les mercaptans ne sont pas constitués, comme les alcools, de molécules associées, du moins au même degré, et

---

Acétates.

$\begin{matrix}H_3C\\H_3C\end{matrix}>C(OAc)—CH_3$	Eb.	96°	+ 58°
$—CH_2Cl$	—	154°	+ 21°
$—CHCl_2$	—	175°	+ 16°
$—CCl_3$	—	191°	

Digitized by Google

c'est ce qui explique tout à la fois la différence de volatilité, extraordinaire en apparence, de ces deux classes de corps et la différence d'effet que détermine, dans leur volatilité relative, l'introduction d'un groupement C_nH_{2n+1} dans les molécules de H—OH et de H—SH:

HOH	Eb. 100°	HO . CH_3	Eb. 66°
	—34°		
HSH	Eb. —63°	HS . CH_3	Eb. + 6°
	+ 57°		

CH_5—OH	P. M. 32	Eb. 66°	— 60°
CH_3—SH	— 48	— 6°	

De même que les alcools, les mercaptans déterminent des éthers acétiques; mais cette transformation s'accompagne de modifications fort différentes, d'ordre inverse, dans la volatilité des composés qui la subissent.

H_3C—OH	Eb. 66°	— 9°
H_3C—OAc	— 57°	
H_3C—SH	Eb. + 6°	— 90°
H_3C—SAc	— + 96°	

Là où l'association moléculaire a disparu totalement ou a été amoindrie, comme dans l'alcool, abaissement du point d'ébullition, malgré l'élévation du poids moléculaire; au contraire, là où l'association moléculaire n'existait pas ou faiblement, comme dans l'hydrosulfure, élévation du point d'ébullition: c'est absolument régulier.

On remarquera en même temps la différence des rapports de volatilité qui se constate entre les alcools et les mercaptans, d'une part, et leurs dérivés acétiques, d'autre part.

H_3C—OH	Eb. + 66°	H_3C—SH	Eb. + 6°
	—60°		
H_3C—OAc	Eb. 57°	H_3C—SAc	Eb. 90°
	+ 33°		

Digitized by Google

L'influence de l'état d'association moléculaire ne se manifeste nulle part d'une manière plus évidente et plus intéressante que dans ce groupe de composés correspondants.

Le coefficient d'association dans les alcools C_nH_{2n+1}—OH allant en diminuant à mesure que l'on s'élève dans l'échelle de carburation, les différences que je viens de signaler vont aussi en s'affaiblissant à mesure que les radicaux C_nH_{2n+1} sont plus carbonés.

Étage.			
C_2	$CH_3—CH_2(OH)$	Eb. 78°	+ 1°
	—$CH_2(OAc)$	— 77°	
	$CH_3—CH_2(SH)$	Eb. 36°	+ 80°
	—$CH_2(SAc)$	— 116°	
C_3	$CH_3—CH_2—CH_2(OH)$	Eb. 97°	+ 4°
	—$CH_2(OAc)$	— 101°	
	$CH_3—CH_2—CH_2(SH)$	Eb. 67°	+ 70°
	—$CH_2(SAc)$	— 137°	
	$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>CH(OH)$	Eb. 82°	+ 6°
	$>CH(OAc)$	— 88°	
	$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>CH(SH)$	Eb. 56°	+ 70°
	$>CH(SAc)$	— 126°	
C_4	$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>CH—CH_2(OH)$	Eb. 108°	+ 8°
	—$CH_2(OAc)$	— 116°	
	$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>CH—CH_2(SH)$	Eb. 88°	+ 60°
	—$CH_2(SAc)$	— 148°	

Les influences modificatrices tirées du coefficient d'association ayant disparu, ou à peu près, dans les dérivés

Digitized by Google

oxy-acétiques et sulfo-acétiques, il arrive que, dans les séries homologues de ces deux sortes de dérivés, les rapports de volatilité sont rétablis normalement et de la même manière, alors qu'ils sont d'un genre tout autre dans les séries des alcools et des mercaptans correspondants.

Oxy-acétates.			Étage.	Thio-acétates.		
Eb.	57°	+ 20°	1	Eb.	97°	+ 19°
—	77°	+ 24°	2	—	116°	+ 21°
—	101°		3	—	137°	

Alcools.			Étage.	Mercaptans.		
Eb.	66°	+ 12°	1	Eb.	+ 6°	+ 30°
—	78°	19°	2	—	36°	+ 31°
—	97°		3	—	67°	

Il n'est pas inutile de rappeler, en terminant ce paragraphe, les relations qui existent entre l'eau et l'hydrogène sulfuré, les composés primordiaux.

	Poids moléculaire.	Ebullition.	
H.O.H	18	+ 100°	163°
H.S.H	34	— 63°	

E. — Dérivés des glycols et des acides-alcools.

I. — Le coefficient d'association étant à son maximum dans les alcools primaires, moindre dans les alcools secondaires, et moindre encore, ou à son minimum, dans les alcools tertiaires, on constate d'une manière intéressante les différences que l'on observe, quant à la volatilité, entre les glycols et leurs dérivés mono-acétiques primaires, selon que ces corps remplissent encore en même temps la fonction d'alcool primaire, secondaire ou tertiaire.

Digitized by Google

Je ne considérerai que le glycol éthylénique et ses dérivés de méthylation immédiats.

$(HO)CH_2—CH_2(OH)$	Eb.	197°	— 15°
$(HO)CH_2—CH_2(OAc)$	—	182°	
$H_3C—CH(OH)—CH_2(OH)$	Eb.	188°	— 6°
$H_3C—CH(OH)—CH_2(OAc)$	—	182°	
$(H_3C)_2C(OH)—CH_2(OH)$	Eb.	178°	+ 2° à 4°
$(H_3C)_2C(OH)—CH_2(OAc)$	—	180°—182°	

II. — Glycols oxy-alkylés. — La transformation d'un composant „alcool" en composant éther simple dans un glycol diminue son coefficient d'association; évidemment de là des modifications dans la volatilité relative des „acétates" par rapport aux alcools correspondants.

$H_3C—CH_2(OH)$	Eb.	78°	— 1°
$—CH_2(OAc)$	—	77°	
$(C_2H_5O)H_2C—CH_2(OH)$	Eb.	135°	+ 18°
$—CH_2(OAc)$	—	153°	
$(HO)H_2C—CH_2(OH)$	Eb.	197°	— 15°
$(HO)H_2C—CH_2(OAc)$	—	182°	
$(AcO)CH_2—CH_2(OH)$	Eb.	182°	+ 4°
$(AcO)CH_2—CH_2(OAc)$	—	186°	

Digitized by Google

Le voisinage d'un composant éther-acide, à la place d'un composant éther-alcool, détermine une diminution plus considérable encore dans le coefficient d'association du composant „alcool" De là une influence plus grande encore sur la volatilité relative de l'acétate correspondant.

$(C_2H_5)CO—CH_2(OH)$	Eb. 160°	+ 19°
—$CH_2(OAc)$	— 179°	
$CH_3—CH(OH)—CH_3$	Eb. 82°	+ 6°
—$CH(OAc)$—	— 88°	
$(C_2H_5O)CO—CH(OH)—CH_3$	Eb. 155°	+ 22°
—$CH(OAc)$—	— 177°	

Je rattacherai à cette série de composés les alcools acétoniques et leurs acétates.

$CH_3—CH_2—CH_2(OH)$	Eb. 97°	+ 5°
—$CH_2(OAc)$	— 102°	
$CH_3—CO—CH_2(OH)$	Eb. 147°	+ 27°
—$CH_2(OAc)$	— 174°	
$CH_3—CH_2—CH_2—CH(OH)$	Eb. 116°	+ 9°
—$CH_2(OAc)$	— 125°	
$CH_3—CH_2—CO—CH_2(OH)$	Eb. 153°—156°	+ 24°—27° [1])
—$CH_2(OAc)$	— 178°—180°	
$CH_3—CH(OH)CH_2—CH_3$	Eb. 99°	+ 12°—14°
—$CH(OAc)$—	— 111°—113°	
$CH_3—CH(OH)—CO—CH_3$	Eb. 144°	+ 20°
—$CH(OAc)$—	— 164°	

[1]) A. Kling.

Digitized by Google

$CH_3—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2(OH)$	Eb.	136°	+ 12°
$—CH_2(OAc)$	—	148°	
$CH_3—CO—CH_2—CH_2—CH_2(OH)$	Eb.	207°—208°	+ 6°
	—	213°—214°	

On voit que si l'influence du composant CO est puissante quand il est immédiatement voisin du composant alcool, elle a disparu par l'interposition d'un système bi-carboné $—CH_2—CH_2—$.

F. — Alcools et acétates non saturés.

On est autorisé à admettre que la disparition progressive de l'hydrogène dans le système $CH_3—CH_2—$, voisin du composant „alcool" $H_2C—(OH)$, en diminuant l'intensité du caractère alcool vis-à-vis de l'acide acétique, détermine une diminution progressive dans le coefficient d'association moléculaire de l'alcool. Aussi la volatilité relative des acétates correspondants en est sensiblement influencée.

$H_3C—CH_2—CH_2(OH)$	Eb.	97°	+ 4°
$—CH_2(OAc)$	—	101°	
$H_2C = CH—CH_2(OH)$	Eb.	97°	+ 6°
$—CH_2(OAc)$	—	103°	
$HC \equiv C—CH_2(OH)$	Eb.	115°	+ 10°
$—CH_2(OAc)$	—	124°—125°	

G. — Alcools et acétates phénylés.

Le groupement phényle C_6H_5 détermine dans l'intensité du caractère „alcool", et par conséquent dans le coefficient de leur „association physique", une influence plus considérable, dans le sens négatif, que le groupement „méthyle" CH_3.

Digitized by Google

Aussi les différences de volatilité entre les alcools et les acétates correspondants sont-elles, contrairement à ce que l'on pourrait présumer, vu la différence des poids moléculaires, plus considérables entre les dérivés phénylés qu'entre les derivés méthylés correspondants.

Les exemples à citer de ce fait intéressant ne sont malheureusement pas nombreux.

Dérivés primaires.

$CH_3—CH_2(OH)$	Eb.	78°	+ 1°
$--CH_2(OAc)$	—	77°	
$C_6H_5—CH_2(OH)$	Eb.	206°	+ 10°
$—CH_2(OAc)$	—	216°	
$CH_3—CH_2—CH_2(OH)$	Eb.	97°	+ 4°
$—CH_2(OAc)$	—	151°	
$C_6H_5—CH_2—CH_2(OH)$	Eb.	212°	+ 12°
$—CH_2(OAc)$	—	224°	

Dérivés secondaires.

$CH_3—CH(OH)—CH_3$	Eb.	82°	+ 6°
$—CH(OAc)$	—	88°	
$C_6H_5—CH(OH)CH_3$	Eb.	203°	10° à 13°
$—CH(OAc)—$	—	213°—216°	
$CH_3—CH(OH)—CH_3$	Eb.	99°	+ 12°
$—CH(OAc)—$	—	111°	
$C_6H_5—CH(OH)—CH_2—CH_3$	Eb.	212°	15° à 16°
$—CH(OAc)—$	—	227°—228°	

Digitized by Google

Il suit de là ce fait, assez singulier, que les différences de volatilité, du chef du remplacement de $—CH_3$ par $—C_6H_5$ sont plus considérables entre les acétates qu'entre les alcools.

$CH_3—CH_2—CH_2(OH)$	Eb. 97°	115°
$C_6H_5—CH_2—CH_2(OH)$	— 212°	
$CH_3—CH_2—CH_2(OAc)$	Eb. 101°	123°
$C_6H_5—CH_2—CH_2(OAc)$	— 224°	

Cette influence exercée par la présence de C_6H_5 paraît ne se produire que dans un rayon fort étroit, alors que le groupement est lié directement aux chaînons „alcool" ou „acétate", il semble que l'interposition d'un groupement $—CH_2—$ la fait déjà disparaitre, comme le montrent les composés suivants:

$CH_3—CH_2—CH_2—CH_2(OH)$	Eb. + 116°	+ 9°
$—CH_2(OAc)$	— 125°	
$C_6H_5—CH_2—CH_2—CH_2(OH)$	Eb. 235°	+ 9° à 10°
$—CH_2(OAc)$	— 244°—245°	

Digitized by Google

Sur la volatilité comparée dans certains groupes de composés carbonés mixtes [1],

PAR *M.* LOUIS HENRY.

PREMIÈRE PARTIE.

Des composés éthyléniques mixtes $XCH_2—CH_2X'$.

Il serait inutile de faire remarquer encore la relation étroite qui existe, dans les composés carbonés, entre la volatilité et les circonstances diverses de leur composition.

A ce titre, il m'a paru intéressant de faire l'étude comparative de cette propriété dans divers groupes de composés mixtes. Cette étude, comme on le verra au cours de ce travail, est de nature à faire apercevoir certaines relations, d'un genre délicat, qui échappent aisément à l'observation.

Mon attention s'est fixée tout d'abord sur les combinaisons éthyléniques $XCH_2—CH_2X'$; ce sont les seules que je considérerai ici. Il y a de cela plusieurs raisons: les combinaisons éthyléniques, étant les plus aisées à obtenir, sont les plus nombreuses et les plus variées quant à leur composition; ce sont, en outre, les plus simples parmi les combinaisons mixtes poly-carbonées; enfin, constituées

---

[1]) Extrait des Bull. de l'Acad. roy. de Belgique (Classe des sciences), nos 9—10, pp. 842—855, 1907.

Digitized by Google

des deux moitiés symétriques et identiques du radical éthylène $H_2C = CH_2$, leur manière d'être est imputable exclusivement à la nature des radicaux fonctionnels X et X′ qu'elles renferment.

A n'envisager les choses que d'une manière superficielle, il semblerait que la volatilité des combinaisons éthyléniques mixtes est une question du genre le plus facile à résoudre; on pourrait croire que leur point d'ébullition doit être situé à la moyenne arithmétique des points d'ébullition des combinaisons simples correspondantes. Il en est parfois ainsi, mais il est loin d'en être toujours ainsi, et cette circonstance suffit déjà pour faire penser qu'il faut voir dans la volatilité des mixtes autre chose qu'une simple question gravimétrique. En outre, si l'on remarque que parfois le point d'ébullition d'un mixte dépasse la moyenne des points d'ébullition des simples correspondants, et parfois reste en deçà, on pourrait croire que la volatilité de ces composés n'est soumise à aucune règle fixe, je dirais volontiers abandonnée au hasard, s'il ne me répugnait absolument d'employer ce mot vide de sens. Il n'en est pas ainsi et je me propose de faire voir dans cette note que la volatilité des composés éthyléniques mixtes, par rapport à celle des composés simples correspondants, est déterminée par la nature et les propriétés des radicaux ou groupements fonctionnels, X et X′, divers qu'il renferment.

Mais avant d'aborder cette question en elle-même, je crois utile de formuler quelques observations d'un ordre général:

1° Que parfois il s'exerce entre les composants divers ou même entre les composants identiques des combinaisons poly-atomiques, certaines réactions combinatives, à la façon de ce qui se passe entre molécules distinctes et séparées;

2° Que les formules moléculaires habituellement en usage ne s'appliquent véritablement qu'à l'état gazeux; qu'à l'état liquide, les vraies molécules des

Digitized by Google

corps en sont un multiple par un coefficient n qui en est le coefficient d'association;

3° Que ce coefficient d'association n est de valeur fort inégale, suivant la nature des corps ou des composants fonctionnels qui en sont des fragments, relativement très élevé dans l'eau et les dérivés hydroxylés en général, faible ou même approchant de la nullité dans les hydrocarbures, les dérivés haloïdes, éthers, etc.;

4° Que le point d'ébullition, qui est celui où un liquide est ramené ou censé ramené à la forme moléculaire, est fortement influencé par le degré ou coefficient d'association, s'abaissant quand il s'abaisse, comme on le voit dans certains alcools, notamment l'alcool méthylique, par rapport à l'eau.

Trois cas peuvent se présenter, en ce qui concerne les points d'ébullition des composés éthyléniques mixtes $XH_2C—CH_2X'$ par rapport à ceux des composés simples correspondants:

Premier cas.

Le point d'ébullition du mixte est sensiblement la moyenne arithmétique entre les points d'ébullition des deux simples correspondants.

C'est évidemment le cas le plus simple et, en apparence, le plus naturel.

Il en est ainsi pour divers genres de combinaisons mixtes:

1° Celles qui renferment des groupements ou radicaux fonctionnels divers, mais d'une parfaite équivalence à tous les points de vue, tels que, notamment, les corps halogènes Cl, Br, I.

$$\begin{array}{l} H_2C—Cl \\ | \\ H_2C—Cl \end{array} \qquad \text{Eb. } 84°$$

$$\begin{array}{l} H_2C—Br \\ | \\ H_2C—Br \end{array} \qquad \text{Eb. } 132°$$

Digitized by Google

$$\begin{array}{l} H_2C—Cl \\ | \\ H_2C—Br \end{array} \qquad \text{Eb. } 108^\circ$$

La moyenne arithmétique est 108°.

On peut admettre que les coefficients d'association, très faibles d'ailleurs, des éthers haloïdes Cl, Br et I, sont sensiblement égaux et ne diffèrent que faiblement [1]).

La question se réduit ici à une pure question gravimétrique.

Il en est évidemment de même pour les résidus halogéniques $O—CO—C_nH_{2n+1}$ des acides gras poly-carbonés voisins, de structure identique. Aussi, le point d'ébullition de ces éthers mixtes de l'éthylène est-il sensiblement situé à la moyenne des points d'ébullition des éthers simples, bi-acides, correspondants.

$\begin{array}{l} CH_2(C_2H_3O_2) \\ \vert \\ CH_2(C_2H_3O_2) \end{array}$	Eb. 186°	Moyenne. 198°
$\begin{array}{l} CH_2(C_3H_5O_2) \\ \vert \\ CH_2(C_3H_5O_2) \end{array}$	Eb. 210°	
$\begin{array}{l} CH_2(C_2H_3O_2) \\ \vert \\ CH_2(C_3H_5O_2) \end{array}$	Eb. 198°	
$C_2H_4 . (C_3H_5O_2)_2$	Eb. 210°	222°5
$C_2H_4(C_4H_7O_2)_n$	Eb. 240°	
$C_2H_4 < \begin{array}{l} (C_3H_5O_2) \\ (C_4H_7O_2)_n \end{array}$	Eb. 222°	

Nul doute qu'il en soit ainsi également des résidus halogéniques d'acides également carbonés, mais de structure différente dans le groupement C_nH_{2n+1} accolé au carboxyle OC—OH.

---

[1]) Pour C_2H_5, I et $C_2H_5 . Br$, on indique respectiveement 1.30 et 1.19 à 15° (Traube), 1.38 et 1.44 (Vaubel).

Digitized by Google

Je ne citerai que le cas de la butyro-isobutyrine éthylénique:

		Moyenne.
$C_2H_4 . (C_4H_7O_2)_2$ n	Eb. 240°	233°5
$C_2H_4 . (C_4H_7O_2)_2$ iso.	Eb. 227°	
$C_2H_4 < \begin{matrix} C_4H_7O_2 \text{ n.} \\ C_4H_7O_2 \text{ iso.} \end{matrix}$	Eb. 235°	

Je citerai encore, comme devant se ranger dans ce groupe, les éthers mixtes du glycol éthylénique. Malheureusement, on n'en connaît qu'un seul en ce moment, le glycol méthylo-éthylique $C_2H_4 < \begin{matrix} OCH_3 \\ OC_2H_5 \end{matrix}$, qui constitue un exemple assez peu avantageux, vû la différence considérable qui existe entre les alcools $H_3C—OH$ et $H_3C—CH_2(OH)$. Toutefois, son point d'ébullition se rapproche beaucoup de la moyenne de ceux des deux éthers simples correspondants:

		Moyenne.
$H_2C—OCH_3$ / $H_2C—OCH_3$	Eb. 83°	103°
$H_2C—OC_2H_5$ / $H_2C—OC_2H_5$	Eb. 123°	
$H_2C—OCH_3$ / $H_2C—OC_2H_5$	Eb. 100°—101°	

2° On observe un rapport analogue de volatilité entre les points d'ébullition des composés simples et celui du composé mixte qui renferme des radicaux ou groupements entre lesquels n'existe pas, à la vérité, d'équivalence fonctionnelle proprement dite, mais qui s'équivalent toutefois au point de vue de l'association moléculaire. Sous ce rapport, Br et OC_2H_5 peuvent être mis en parallèle.

Digitized by Google

	Coefficient d'association.
$CH_3-CH_2(OH)$	2 11 (Longinescu).
$CH_3-CH_2(Br)$	1.19 (Traube).
$CH_3-CH_2(OC_2H_5)$	1.13 (Longinescu).

Aussi, le point d'ébullition de l'éther éthylique mono bromé primaire est-il à la moyenne arithmétique de ses deux simples correspondants:

$H_2C-OC_2H_5$	Eb. 123°	Moyenne.
$H_2C-OC_2H_5$		127°5
H_2C-Br	Eb. 132°	
H_2C-Br		
CH_2-Br	Eb. 127°--128° (L. H.).	
$CH-(OC_2H_5)$		

Une équivalenee aussi complète n'existe peut-être pas entre *Cl* et $-OC_2H_5$, car l'éther mono-chloré primaire a un point d'ébullition quelque peu plus élevé que la moyenne des deux simples qui lui correspondent.

H_2C-Cl	Eb. 84°	Moyenne.
H_2C-Cl		103°5
$H_2C-OC_2H_5$	Eb. 123°	
$H_2C-OC_2H_5$		
H_2C-Cl	Eb. 107°—108° (L. H.).	
$H_2C-OC_2H_5$		

Deuxième cas.

Le point d'ébullition du mixte est supérieur à la moyenne arithmétique des points d'ébullition des composés simples correspondants.

Ce rapport se constate dans diverses circonstances:

Digitized by Google

1° Lorsqu'il s'exerce une action combinative entre les groupements ou radicaux fonctionnels différents, existant dans le composé mixte.

Ainsi en est-il pour les amines-alcools. On sait que la méthyl-amine $H_2N—CH_3$ se combine avec un certain échauffement à l'alcool méthylique $HO—CH_3$...; aussi l'éthanol-amine qui en est constituée par les deux fragments $H_2C—OH$ et $H_2C—NH_2$ a-t-elle un point d'ébullition notablement plus élevé que la moyenne des points d'ébullition des deux composés éthyléniques simples correspondants.

$H_2C—OH$ | $H_2C—OH$	Eb. 196°	Moyenne. 156°
$H_2C—NH_2$ | $H_2C—NH_2$	Eb. 116°	
$H_2C—OH$ | $H_2C—NH_2$	Eb. 171°	

Le fait est d'autant plus remarquable qu'ici toute considération gravimétrique doit être écartée, les radicaux OH et NH_2 ayant, à peu de chose près, le même poids: 17 et 16.

Cette action combinative des radicaux $—NH_2$ et —OH cessant entre $—NH_2$ et les groupements éthers simples $—OC_2H_5$, etc., on observe, comme nous le verrons plus loin, d'autres rapports de volatilité quant à l'oxy-éthyl éthylène-amine $(NH_2)CH_2—CH_2(OC_2H_5)$.

2° Il en doit être ainsi dans les composés mixtes renfermant un radical ou composant fonctionnel répondant à un coefficient d'association supérieur. C'est le cas pour les dérivés haloïdes de substitution de l'éther acétique $XCH_2—CH_2(OCO—CH_3)$ et notamment le chloro-acétate d'éthylène $ClCH_2—CH_2(C_2H_3O_2)$.

Digitized by Google

$H_2C—Cl$	Eb. 84°	Moyenne.
$\vert$		
$H_2C—Cl$		135°
$H_2C(C_2H_3O_2)$	Eb. 186°	
$\vert$		
$H_2C(C_2H_3O_2)$		

Or, le chloro-acétate d'éthylène $ClCH_2—CH_2(C_2H_3O_2)$ bout à 145°—146°. Eu égard à sa nature et notamment à l'abondance de l'oxygène qu'il renferme, le composant oxy-acétique $O.CO—CH_3$ détermine dans le composant éthylénique correspondant $H_2C—O.CO—CH_3$ un coefficient d'association plus considérable que celui qui existe dans $H_2C—Cl$.

Troisième cas.

Le point d'ébullition du mixte est inférieur à la moyenne des points d'ébullition des composés simples correspondants.

Un bel exemple de ce fait est fourni par la monobromhydrine éthylénique $C_2H_4 < {OH \atop Br}$.

CH_2Br	Eb. 132°	Moyenne.
$\vert$		
CH_2Br		164°
$CH_2(OH)$	Eb. 196°	
$\vert$		
$CH_2(OH)$		
$CH_2(OH)$	Eb. 150°	
$\vert$		
CH_2Br		

Le glycol mono-éthylique en constitue un autre non moins intéressant.

Digitized by Google

$H_2C—OH$	Eb. 196°	Moyenne.
$\vert$		
$H_2C—OH$		159°5
$H_2C—OC_2H_5$	Eb. 123°	
$\vert$		
$H_2C—OC_2H_5$		
$H_2C—OH$	Eb. 134°—135°	
$\vert$		
$H_2C—OC_2H_5$		

Il est aisé de se rendre compte de ce rapport. La substitution à l'un des hydroxyles —OH du glycol, d'un radical tel que Br ou $O.C_2H_5$ dont les coefficients d'association sont très faibles, et en tout cas notablement plus faibles que celui de l'hydroxyle, détermine dans le coefficient d'association moléculaire de la molécule éthylénique une diminution notable et par conséquent un abaissement du point d'ébullition dans le composé mono-hydroxylé.

Un rapport du même genre se constate, d'une manière intéressante, dans les dérivés amidés.

$H_2C—NH_2$	Eb. 116°	Moyenne.
$\vert$		
$H_2C—NH_2$		120°
$H_2C—OC_2H_5$	Eb. 123°	
$\vert$		
$H_2C—OC_2H_5$		

En fait, l'éthyl-oxy-éthylène amine de Knorr bout à 108°—109°. Il en était tout autrement de l'hydroxy-éthylène amine $(HO)CH_2—CH_2(NH_2)$ qui bout à 171°. Au point de vue de leurs relations avec le groupement $—NH_2$, il y a une différence essentielle entre —OH qui s'y combine et $—OC_2H_5$ dont l'aptitude combinative a disparu.

On remarquera que dans ces trois groupes de composés éthyléniques, la substitution successive des radicaux ou groupements qu'ils renferment, les uns par les autres, détermine des effets divers dans le point d'ébullition des composés qui en résultent:

Digitized by Google

a) Dans le premier groupe, la première et la deuxième substitution affectent le point d'ébullition de la même manière, soit pour l'abaisser soit pour l'élever, suivant les composés simples que l'on considère:

CH_2Cl	Eb. 84°	
$\vert$		
CH_2Cl		+ 24°
CH_2Cl	— 108°	
$\vert$		
CH_2Br		+ 24°
CH_2Br	— 132°	
$\vert$		
CH_2Br		

b) Dans le deuxième groupe, la seconde substitution détermine une modification dans le point d'ébullition du composé simple, beaucoup plus considérable que la première:

$CH_2—OH$	Eb. 196°	
$\vert$		
$CH_2—OH$		— 25°
$CH_2—OH$	— 171°	
$\vert$		
$CH_2—NH_2$		— 55°
$CH_2—NH_2$	— 116°	
$\vert$		
$CH_2—NH_2$		

c) Dans le troisième groupe, au contraire, l'effet déterminé par la seconde substitution est plus faible que celui produit par la première:

$CH_2—OH$	Eb. 196°	
$\vert$		
$CH_2—OH$		— 46°
$CH_2—OH$	— 150°	
$\vert$		
$CH_2—Br$		— 18°
CH_2Br	— 132°	
$\vert$		
CH_2Br		

Digitized by Google

Ces différences de rapports d'intensité d'influence trouvent aisément leur explication et leur raison d'être dans la différence exercée sur l'élévation des coefficients d'association par la substitution de ces radicaux les uns aux autres.

Là où l'on peut admettre que le coefficient d'association du composé simple primitif n'est pas ou n'est pas sensiblement affecté, le fait se réduit à une simple question gravimétrique, et de là l'existence d'une volatilité moyenne, strictement ou presque strictement égale à celle du composé mixte.

La diversité de modification dans les coefficients d'association a pour résultat ces différences d'effets de la substitution successive sur la volatilité; il est évident que les systèmes —OH et OH, $—NH_2$ et $—NH_2$—OH et NH_2 sont loin d'être équivalents à ce point de vue, de même que l'ensemble des systèmes —OH et OH, Br et Br, Br et OH. Les coefficients d'association sont au maximum dans l'eau et les dérivés hydroxylés qui s'y rattachent; à ce titre, le système hydroxylé double $(HO)CH_2$—, du glycol éthylénique, l'emporte sur le système mixte $(HO)CH_2$—, $—CH_2(NH_2)$ de l'amino-éthanol, et celui-ci, en sa qualité de système encore hydroxylé, l'emporte, en tant qu'association moléculaire, sur le système bi-aminé $(H_2N)CH_2$— de l'éthylène-amine $(H_2N)CH_2—CH_2(NH_2)$; la conséquence de cette différence est une augmentation de volatilité plus grande, quand le système éthylénique passe du système mixte amido-alcool au système bi-amine, que lorsqu'il passe du système bi-alcoolique au système mixte amido-alcool.

Des rapports de volatilité d'ordre inverse doivent exister entre le glycol et ses bromhydrines successives. Remarquons d'abord que le composant $H_2C—Br$ n'est pas ou très faiblement associé. La première des substitutions de Br à —OH fait disparaître une association d'hydroxyle et, en outre, celle qui résulte de la coexistence des deux groupements hydroxylés $H_2C—OH$ voisins dans le glycol; la

Digitized by Google

seconde substitution bromhydrique ne porte exclusivement son action que sur le seul groupement alcool $H_2C—OH$ restant. Son influence sur la volatilité du produit doit, par conséquent, être plus faible que la première, comme l'expérience le constate.

$H_2C—OH$	Eb. 196°	
$H_2C—OH$		— 46°
$H_2C—Br$	— 150°	
$H_2C—OH$		— 18°
$H_2C—Br$	— 132°	
$H_2C—Br$		

Quelle que soit l'idée que l'on doive se faire du phénomène de l'ébullition, au point de vue de la chimie moléculaire, il résulte des considérations que je viens d'exposer que ce phénomène est intimement lié, par le degré de chaleur qu'il nécessite, degré qui représente ce que l'on appelle „le point d'ébullition", à l'état d'association du corps qui le subit. Le coefficient d'association des molécules gazeuses, monomoléculaires, pour constituer les molécules multiples existant à l'état liquide, doit donc être regardé comme une donnée du plus haut intérêt, et il est à désirer que les méthodes servant à déterminer cette donnée expérimentale soient perfectionnées, tout à la fois pour les rendre plus aisées et, en leur donnant plus d'extension, leur donner aussi plus de précision et d'exactitude, car, pour le moment, il est difficile de voir, dans les chiffres proposés, autre chose que des indications d'une lointaine approximation, quant à leur valeur réelle.

Je me propose d'examiner dans des communications ultérieures la volatilité comparative des composés mixtes:

1° Dans les composés méthyléniques proprement dits

Digitized by Google

$H_2C—XX'$, ou ayant subi une substitution hydrocarbonée, comme par CH_3 dans les dérivés aldéhydiques $H_3C—CHXX'$, etc.;

2° Dans des dérivés discontinus, tels que les dérivés poly-méthyléniques, tri, tétra, etc., $XCH_2—(CH_2)_n—CH_2X$.

Mais cette étude doit être forcément incomplète, bon nombre de ces combinaisons mixtes des divers genres n'ayant pas encore été appelées à l'existence jusqu'ici.

Digitized by Google

Sur la couleur du glycol éthylénique et de la glycérine,

PAR *M.* W. SPRING.

Il y a quelques années déjà [1]), je me suis assuré que nombre de substances regardées alors comme incolores, possédaient, au contraire, une coloration spéciale, caractéristique. Il a suffi, pour cela, de les observer sous une épaisseur plus grande que celle qui se trouve ordinairement en usage dans les manipulations courantes. L'histoire de ces substances rappelle donc celle de l'eau qui ne dévoile non plus sa belle couleur bleue qu'à la condition d'être contemplée en masse.

L'étude de la couleur des corps a un intérêt scientifique au même titre que celle de toute autre propriété de la matière, ne fut-ce que parce qu'elle dissipe l'erreur de jugement que l'on a involontairement commise quand on a fait des observations dans des conditions trop peu objectives. De plus, la connaissance de la couleur des corps peut faire saisir certaines relations intéressantes entre la composition, ou la structure moléculaire des corps, et leurs propriétés optiques. A cet égard, je rappellerai que les alcools

---

[1]) Sur la couleur des alcools comparée à la couleur de l'eau. („Bull. de l'Acad. roy. de Belgique", 3me série, t. XXXI, p.p. 246—256, 1896); et sur la couleur et le spectre lumineux de quelques corps organiques. (Ibid., t. XXXII, p.p. 43—51, 1896.

Digitized by Google

se sont montrés d'autant plus bleus sous grande épaisseur, que leur chainon carboné était plus court. Leur analogie avec l'eau, démontrée déjà par leurs propriétés chimiques, trouve donc son expression aussi dans les propriétés physiques. L'alcool méthylique $CH_3 . OH$, le plus voisin de l'eau est le plus bleu, tandisque l'alcool amylique, $C_5H_{11}OH$, a une nuance verte. Celle-ci provient de ce que les corps hydrocarbonés, C_nH_m, ne sont pas incolores, mais d'autant plus jaunes-bruns que le nombre d'atomes de carbone de leur molécule est plus grand [1]). Le jaune dû à la partie hydrocarbonée de la molécule d'alcool, s'associant avec le bleu propre au caractère eau, ou, d'une façon plus précise, au groupe OH, produit dans notre oeil, la sensation du vert.

La couleur d'un alcool répond donc à la structure de sa molécule.

Ce point étant établi, j'ai cherché à savoir si le groupe CO était aussi de nature à modifier la couleur des substances hydrocarbonées. Le résultat a été négatif; on peut le traduire en disant que le groupe CO n'est pas chromogène. Cette conclusion se trouve vérifiée par le fait que les acides organiques $C_nH_{2n}O_2$ ont fait voir la même couleur que les alcools; le groupe CO n'a donc pas d'effet plus marqué que le groupement hydrocarboné lui-même.

Enfin, il ne sera peut-être pas inutile de rappeler qu'au cours de ces recherches [2]) j'ai pu constater que les groupes hydrocarbonés tels que CH_3, C_2H_5, etc., sont décelables par l'analyse spectrale, quel que soit l'éther dans la composition duquel ils entrent. Ces groupes produisent, dans le spectre de la lumière qui a traversé les substances organiques passant pour incolores, des bandes d'absorption

---

[1]) Loc. cit. t. XXXI, p.p. 252 et suiv.

[2]) Sur le spectre d'absorption de quelques corps organiques incolores, etc. ce „Recueil", t. XVI, p. 1, 1897.

Digitized by Google

caractéristiques, dont la position est, à peu de chose près, indépendante de la composition intégrale du corps. En un mot, l'analyse spectrale d'un éther simple, mixte ou composé permet de reconnaitre les groupes alkyles qu'il contient, comme elle découvre instantanément certains éléments dans les matières minérales.

Les recherches que je viens de rappeler sont resté inachevées par suite de la difficulté de se procurer les matières à utiliser, à la fois, en quantités suffisantes pour permettre une observation sous plusieurs mètres d'épaisseur et aussi à un degré de pureté tel que leur couleur ne soit pas altérée. Je me trouve néanmoins en état, aujourd'hui, d'apporter un léger complément aux observations précédentes; celui-ci touche la question de savoir si l'accumulation des groupes chromogènes, par exemple, des groupes OH, dans une même molécule, exerce une influence sur l'intensité de la coloration du composé? Cette question est intéressante parce que, suivant la réponse positive ou négative qu'elle recevra, on saura si l'origine de la couleur se trouve vraiment dans les parties constituant la molécule, ou bien dans la molécule elle même considérée comme un ensemble.

A cet effet, j'ai comparé la couleur du glycol, $C_2H_4(OH)_2$, avec celle de l'alcool éthylique C_2H_5OH. Dans ces substances, le chainon carboné a la même longueur C_2 et les corps ne diffèrent, en somme, que parce que l'un d'eux est deux fois plus alcool que l'autre, si l'on peut s'exprimer de la sorte. Si le glycol est vraiment plus bleu que l'alcool, toutes autres conditions restant égales, le rôle de colorant joué par le groupe OH sera établi et l'on devra lui reconnaitre une influence colligative.

A l'occasion de cet examen, j'ai repris aussi, à titre de contrôle, les observations que j'avais faites antérieurement sur la glycérine $C_3H_5(OH)_3$ [1]). La matière dont je m'étais

[1]) Loc. cit. p.p. 44—45, 1896.

Digitized by Google

servi dans mes premières observations m'a paru laisser à désirer dans sa transparence; elle pouvait donc avoir conduit à une conclusion erronée.

A la vérité, la glycérine n'est pas tout à fait comparable avec le glycol et encore moins avec l'alcool, puisque sa molécule renferme un atome de carbone de plus, mais il est quand même utile de l'examiner pour s'assurer si l'effet des trois groupes oxhydryles OH l'emporte, ou non sur le chainon carboné.

L'examen des substances a eu lieu, comme dans mes observations antérieures, dans de longs tubes en verre enveloppés de papier noir et placés parallèlement pour faciliter les comparaisons. Comme il s'agissait surtout de vérifier l'effet produit par les groupes OH, il fallait nécessairement prendre une disposition telle que la lumière traversât le même nombre de molécules de l'une et de l'autre substance avant de pénétrer dans l'oeil de l'observateur. Pour cela, il suffit de donner aux tubes une longueur proportionnelle au volume moléculaire respectif des corps, c'est à dire au quotient du poids moléculaire par la densité. Ainsi, le tube rempli d'alcool doit, par exemple, avoir une longueur de 5.75 et le tube de glycol $4^{m}96$, les volumes moléculaires de ces substances étant respectivement 57.5 et 49.6. Pour la glycérine, il faut, de même, un tube de $7^{m}25$, comme on peut le calculer.

Toutefois, ces dimensions théoriques ont dû être modifiées au cours des observations parce que l'expérience a montré l'impossibilité de préparer du glycol, ou de la glycérine, dans un état complètement sec, sans provoquer une altération de leur composition.

Ce fait ayant une grande importance pour le problème qui nous occupe, je crois devoir entrer dans quelques détails à son sujet.

Je dois le glycol qui m'a servi, à l'obligeance de M. F. Schwers étudiant, qui a bien voulu préparer, pour

Digitized by Google

ces observations, près de $1^1/_2$ Kg. de matière pure. Il me sera permis, en le remerciant encore, de rendre hommage à son habileté et à sa persévérance.

Le produit, parfaitement limpide d'ailleurs, s'est montré jaunâtre et non bleu, dans le tube de 4^m96. Pour m'assurer si cette couleur jaunâtre était essentielle ou peut-être accidentelle, j'ai abandonné le glycol à la lumière du jour pendant plusieurs mois, puis je l'ai examiné de nouveau: je l'ai trouvé plus foncé que d'abord. On doit conclure de là que le glycol pur s'altère lentement, comme une foule de substances organiques et qu'il se charge de matières brunes qui, à la vérité, ne se révèlent que sous une grande épaisseur de matière. Il est dès lors probable que le produit qui a été examiné d'abord était déjà en voie d'altération.

J'ai essayé de le débarasser de ces matières brunes en le soumettant à une nouvelle distillation dans le vide; mais le résultat n'a pas répondu à mon attente. J'ai pensé alors pouvoir retenir les matières brunes par la filtration répétée sur du noir animal fraichement calciné. L'effet produit a été désastreux: le glycol, quoique d'apparence bien limpide sous faible épaisseur, était devenu presqu'opaque sur l'épaisseur de 4^m96 à la suite de ce traitement. Je l'ai éclairé alors fortement après l'avoir retiré du tube, suivant la méthode que j'ai pratiqué déjà en 1899 [1]) pour découvrir les parcelles ultramicroscopiques et il a été facile de constater, dans ces conditions, la présence de légions de particules de charbon; celles-ci, qui provenaient évidemment du noir animal, ne se laissaient retenir par aucun filtre.

Les conditions étant telles, il fallait renoncer à la solution

---

[1]) Voir: „Sur la diffusion de la lumière par les solutions" et „Sur l'illumination de quelques verres". Ce „Recueil", t. XVII, p. 239 et t. XIX, p. 339.

Malgré la date de ces travaux, l'ultramicroscopie passe, aujourd'hui comme due exclusivement à Siedentopf et Zsigmondy, qui sont pourtant venus plus tard.

Digitized by Google

du problème posé. Me souvenant, cependant, de la facilité avec laquelle j'avais pu préparer, antérieurement, de l'eau optiquement vide, par la simple filtration sur une couche épaisse de noir animal, j'ai pensé à m'assurer si la présence d'un peu d'eau dans le glycol ne rendrait pas la filtration sur le noir efficace. Une objection se dressait, à la vérité, devant cette manière de faire: il était à craindre que l'addition de l'eau ne changeat la couleur propre du glycol; mais j'ai pu m'assurer que cette crainte était vaine. En effet, après avoir ajouté au glycol sec environ le cinquième de son volume d'eau, soit, en poids, près de 13 %, je l'ai examiné dans le tube de 4^m96. Sa nuance n'avait pas changé d'une manière visible[1]) ce qui prouve que l'addition de l'eau ne modifie pas la couleur.

J'ai agité ensuite le liquide avec du noir animal récemment calciné, puis je l'ai filtré à plusieurs reprises au travers du noir. Cette fois, il est devenu bien limpide et il était bleu dans le tube de 4^m69. Ceci montre donc que la couleur jaune, brune vue d'abord était due à la présence accidentelle de matières étrangères que le noir animal retient, mais seulement en présence d'une certaine quantité d'eau.

J'ajouterai que la glycérine se comporte comme le glycol vis à vis du noir animal. De la glycérine distillée récemment, dans le vide, avec le secours d'un courant de vapeur d'eau, puis dessèchée autant que possible, s'est montrée verdâtre sous grande épaisseur, ainsi que je l'avais déjà constaté en 1899 (loc. cit.). En la traitant par le noir animal, on l'assombrit; mais si on l'additionne d'eau, à raison de $^1/_5$ environ de son volume, elle abandonne ses substances colorantes au noir animal.

J'ai tenu à m'assurer si l'alcool sec lui-même (C_2H_5OH)

---

[1]) Il est à remarquer que la quantité d'eau mêlée au glycol équivalait à une épaisseur de 99 centimètres seulement $\frac{(4^m96)}{5}$ et que sous cette épaisseur, la couleur de l'eau est à peine perceptible.

Digitized by Google

se comporte comme le glycol ou la glycérine. En fait, de l'alcool absolu, récemment distillé, qui était bleu sous une épaisseur de 5^m75 est devenu jaune sombre après 5 filtrations sur du noir animal; il ne s'est clarifié, par filtration, qu'après avoir été mêlé d'eau; alors sa couleur a reparu dans toute sa pureté.

Cette question du rôle joué par l'eau dans l'absorption des matières colorantes par le noir animal demande à être élucidée, mais pour ne pas nous écarter de notre sujet actuel, nous allons procéder à la comparaison de la couleur des liquides dont nous disposons.

Nous devons, tout d'abord, modifier les longueurs des tubes d'observation de manière à tenir compte de la proportion d'eau introduite dans le glycol et dans la glycérine.

On remarquera d'abord que puisque le glycol renferme le cinquième de son volume d'eau, on pourra assimiler le tube de 4^m96 à un tube de 3^m97 rempli de glycol sec, qui serait suivi d'un tube de 0^m99 rempli d'eau, car: $4.96 : 5 = 0.99$. Cette remarque servira de base pour la construction du tube à glycérine ainsi que du tube à alcool.

Le volume moléculaire de la glycérine étant de $\frac{92}{1.27} = 72.5$, tandis que celui du glycol est $\frac{62}{1.25} = 49.6$, on connaitra l'épaisseur de glycérine à comparer avec 3^m97 de glycol sec (voir plus haut) par la relation:

$$49.6 : 72.5 = 3.97 : x; \text{ d'où } x = 5^m80$$

or, la glycérine ayant été additionnée d'eau à raison de $^1/_5$ de son volume, l'épaisseur 5^m80 devra être augmentée de $5.80 : 5 = 1^m16$, de sorte que la longueur totale du tube à glycérine chargée d'eau qui contiendra, en tout, autant de molécules de $C_3H_5(OH)_3$ et de H_2O qu'un tube de 4^m96, de glycol chargé de la même proportion d'eau sera, avec une approximation suffisante: $5^m80 + 1^m16 = 6^m96$.

Digitized by Google

On calcule de même que le tube à alcool chargé d'eau, à comparer avec les précédents, devra mesurer $5^{m}60$.

A côté de ces trois tubes j'en ai placé un quatrième, de $2^{m}87$ de long, destiné à recevoir de l'eau pure, à fin de comparaison.

Passons à présent, aux résultats des observations définitives. Nous pouvons les énoncer en forme de conclusions de ces recherches.

1°. Dans les conditions réalisées, les quatre substances: glycérine, glycol, alcool et eau sont bleues.

Bien qu'une mesure quantitative de l'intensité de la couleur bleue ne soit pas possible, pour le moment, surtout par suite de l'incertitude qui règne, malgré tout, au regard de la pureté absolue des corps à comparer, on est frappé des faits suivants.

2°. L'alcool et l'eau donnent la même impression de bleu. Le ton verdâtre que j'avais vu lors de mes premières observations, en 1899, ne s'est pas manifesté cette fois. Il est plus que probable qu'il devait son origine à une purification moins complète de l'alcool.

3°. Le glycol et la glycérine sont d'un bleu plus foncé que l'alcool, ils laissent passer moins de lumière que l'alcool ou l'eau. Une estimation photométrique faite par interposition de lames de verre enfumé entre les tubes et l'oeil permet de dire que le glycol est moins transparent de moitié, environ, que l'alcool. Ce résultat concorde avec le fait que la molécule de glycol contient deux fois autant de groupes OH que la molécule d'alcool.

4°. La transparence de la glycérine ne diffère pas beaucoup de celle du glycol, de sorte que l'effet des groupes OH ne se marque pas d'une manière simple. Ceci peut être dû soit à un défaut de pûreté de la glycérine employée, soit à cette circonstance que la molécule de glycérine étant plus riche en carbone que celle du glycol, ne souffre pas une comparaison immédiate.

En somme, il est établi que les corps carbonés qui ren-

Digitized by Google

ferment un ou plusieurs groupes OH ont, comme l'eau pure, une couleur bleue. L'intensité de cette couleur étant en rapport avec le nombre de ces groupes OH contenus dans les molécules, si elle ne lui est pas directement proportionnelle, on doit regarder l'origine des phénomènes de coloration des substances ici reprises, comme en relation étroite avec la nature et le nombre des parties dont leurs molécules sont formées plûtôt qu'avec la nature de la molécule considérée dans son ensemble.

Liège, Novembre 1907.

Institut de chimie générale.

Digitized by Google

Sur la chaleur de formation des composés organiques fluorés [1],

PAR *M.* FRÉD. SWARTS.

J'ai établi dans un travail antérieur [2]) que la substitution d'un atome d'hydrogène par le fluor dans une chaîne aliphatique dégage environ 58 calories; la chaleur de formation d'un composé fluoré portant les atomes de fluor dans une chaîne grasse est de $n \times 20$ calories supérieure à la chaleur de formation du composé hydrogéné correspondant, n étant le nombre d'atomes de fluor que renferme la molécule.

Dans cette deuxième communication, je donne les résultats de quelques déterminations calorimétriques faites sur des combinaisons aromatiques fluorées, substituées dans le noyau.

J'ai déterminé la chaleur de combustion du fluorbenzol, de l'ortho- et du parafluortoluol, du fluorpseudocumol et des trois acides fluorbenzoïques.

Le fluorbenzol et les deux fluortoluols ont été préparés

---

[1]) Extrait des „Bull. de l'Acad. roy. de Belgique (Classe des sciences), n° 11, pp. 941—955, 1907.

[2]) „Bull. de l'Acad. roy. de Belgique" (Classe des sciences), n° 8, 1906, p. 557. — „Ce Recueil", 1906, p. 415.

Digitized by Google

en décomposant les sulfates de diazonium correspondants par un grand excès d'acide fluorhydrique concentré et chaud, suivant la méthode de VALENTINER et SCHWARZ [1]), modifiée par HOLLEMAN et BEEKMAN [2]).

VALENTINER et SCHWARZ décomposent les chlorures de diazonium par l'acide fluorhydrique, mais ce procédé, comme l'ont reconnu HOLLEMAN et BEEKMAN, présente l'inconvénient de fournir un produit renfermant des hydrocarbures chlorés, qu'il est presque impossible de séparer complètement par distillation. Du parafluortoluol préparé de cette manière m'a fourni un acide fluorbenzoïque renfermant 20% d'acide chlorobenzoïque.

La décomposition du sulfate de diazonium par l'acide fluorhydrique donne toujours lieu à la production d'une certaine quantité de phénol, en proportions d'autant plus fortes que l'acide fluorhydrique est plus étendu. Or, la dilution de cet acide se produit fatalement par l'addition progressive de la solution du diazoïque et à la fin de l'opération le rendement devient mauvais. Pour remédier partiellement à cet inconvénient, j'ai diazoté le sulfate d'aniline en solution plus concentrée que ne le recommande BEEKMAN; il se fait dans ces conditions un précipité de sulfate de sodium que l'on essore à la trompe.

Les acides ortho- et para-fluorbenzoïques ont été obtenus par oxydation des toluols correspondants; j'ai préparé l'acide métafluorbenzoïque en décomposant par l'acide fluorhydrique la diazopipéridide de l'acide m. amidobenzoïque, suivant le procédé de WALLACH.

La maison KÖNIG m'a fourni l'échantillon de fluorpseudocumol ayant servi à mes recherches; j'ai purifié le produit par cristallisations répétées jusqu'à obtention d'un point de fusion constant (+ 26°7).

La méthode de combustion et notamment les procédés d'inflammation employés sont ceux que j'ai décrits antérieurement; je me suis quelquefois servi d'une mèche en papier à filtrer (voir précédente communication: acide difluoracétique) pour éviter les ratés dans l'inflammation.

---

[1]) „Zeitschrift für angewandte Chemie".

[2]) „Ce Recueil", 1904, p. 225.

Digitized by Google

Fluorbenzol C_6H_5Fl. Poids moléculaire : 96.

Numéro.	Poids de substance (ramené au vide).	Poids de naphtaline.	Poids du fil.	Poids du collodion.	Valeur en eau du calorimètre plus oxygène.	ϑ_n (corrigée).	ϑ_1 (corrigée).	$\vartheta_n - \vartheta_1$.	$\Sigma \Delta t$.	Correction totale pour amorces et acide nitrique.	Chaleur de combustion par gramme sous volume constant (en petites calories).	Chaleur de combustion moléculaire sous volume constant (en grandes calories).
1	1gr0689	0gr0259	0gr0028	0gr0072	2726.95	19.9326	13.0943	1.8883	0.003	286.43	7775.82	
2	1gr1096	0gr0321	0gr0026	0gr0055	2729.59	20.2040	16.9786	3.2254	0.0386	338.52	7766.36	
3	0gr9166	0gr0306	0gr0023	0gr0108	2723.89	19.2042	16.4877	2.7165	0.0271	343.19	7778.82	
											Moyenne : 7773.63	746 26

Chaleur de combustion sous pression constante . 746.84 cal.
Chaleur de formation . . . . . 7.26 cal.

p. Fluortoluol C_7H_7Fl. Poids moléculaire : 110.

Numéro.	Poids de substance (ramené au vide).	Poids de naphtaline.	Poids du papier.	Poids du fil.	Poids du collodion.	Valeur en eau du calorimètre plus oxygène.	ϑ_n (corrigée).	ϑ_1 (corrigée).	$\vartheta_n - \vartheta_1$	$\Sigma \Delta t$.	Correction totale pour amorces et acide nitrique.	Chaleur de combustion par gramme sous volume constant (en petites calories).	Chaleur de combustion moléculaire sous volume constant (en grandes calories).
1	1gr0834	0gr1273	0gr0872	0gr0029	—	2722.89	19.746	16.172	3.574	0.034	1351.27	8199.05	
2	0gr9105	0gr0774	—	0gr0034	0gr0011	2727.37	19.8841	16.926	2.9531	0.0543	766.85	8202.80	
3	0gr8268	0gr0874	—	0gr0027	0gr0017	2727.64	19.3725	16.6184	2.7531	0.0266	861.19	8193.99	
4	0gr7256	0gr0951	—	0gr0032	0gr0001	2730.88	19.0976	16.446	2.6516	0.0131	942.76	8199.00	
												Moyenne : 8198.72	901.86

Chaleur de combustion sous pression constante . 902.72 cal.
Chaleur de formation . . . . . 14 48 cal.

Digitized by Google

VOL. 27

Orthofluortoluol C_7H_7Fl. Poids moléculaire: 110.

Numéro.	Poids de substance (ramené au vide).	Poids de naphtaline.	Poids du fil.	Poids du collodion.	Valeur en eau du calorimètre plus oxygène.	ϑ_n (corrigée).	ϑ_1 (corrigée).	$\vartheta_n - \vartheta_1$.	$\Sigma \Delta t$.	Correction totale pour amorces et acide nitrique.	Chaleur de combustion par gramme sous volume constant (en petites calories).	Chaleur de combustion moléculaire sous vo-
1	0gr9685	0gr0708	0gr0032	—	2724.07	20.2327	17.1021	3.1206	0.0401	697.65	8196.75	
2	0gr8629	0gr0693	0gr008	—	2724.52	20.2347	17.4325	2.8022	0.0471	692.38	8182.3	
3	0gr8908	0gr0948	0gr0087	0gr0014	2724.52	19.9386	16.9581	2.9805	0.0355	928.32	8188.29	
4	0gr9197	0gr0721	0gr008	0gr0013	2728.58	19.808	16.822	2.986	0.0363	711.96	8192.47	
5	0gr8044	0gr0786	0gr0032	0gr0011	2726.07	20.0901	17.4438	2.6468	0.0584	762.60	8219.74	
6	0gr9105	0gr0775	0gr0034	0gr0012	2727.38	19.8852	16.926	2.9592	0.0595	766.98	8200.11	
											Moyenne: 8196.49	901

Chaleur de combustion sous pression constante . 902.47 cal.
Chaleur de formation . . . . . 14.73 cal.

Fluorpseudocumol. $C_9H_{11}Fl$. Poids moléculaire: 138.

Numéro.	Poids de substance (ramené au vide).	Poids du fil.	Volume en eau du calorimètre plus oxygène.	ϑ_n (corrigée).	ϑ_1 (corrigée).	$\vartheta_n - \vartheta_1$.	$\Sigma \Delta t$.	Correction pour amorce et acide nitrique.	Chaleur de combustion par gramme sous volume constant (en petites calories).	Chaleur de combustion moléculaire sous vo-
1	0gr6817	0gr0028	2733.94	19.6773	17.5004	2.1769	0.0142	12.16	8769.40	
2	0gr7135	0gr0035	2729.77	19.7903	17.5195	2.2708	0.0172	21.83	8723.02	
3	0gr8232	0gr0032	2725.00	18.8831	16,2595	2.6236	0.0197	17.91	8728.23	
									Moyenne: 8740.22	1206

Chaleur de combustion sous pression constante . 1207.49 cal.
Chaleur de formation . . . . . 36.51 cal.

Digitized by Google

VOL. 27

Acide o. fluorbenzoïque (2)Fl.$C_6H_4.CO_2H$(1). Poids moléculaire : 140.

Numéro.	Poids de substance (ramené au vide).	Poids du fil.	Valeur en eau du calorimètre plus oxygène.	ϑ_n (corrigée).	ϑ_1 (corrigée).	$\vartheta_n - \vartheta_1$.	$\Sigma\Delta t$.	Correction pour amorce et acide nitrique.	Chaleur de combustion par gramme sous volume constant (en petites calories).	Chaleur de combustion moléculaire sous volume constant (en grandes calories).
1	1gr2056	0gr0026	2723.10	19.5091	17.186	2.3231	0.0200	11.18	5283.14	
2	0gr8342	0gr0034	2724.84	18.9486	17.326	1.6176	0.0108	18.89	5296.37	
3	1gr2537	0gr0035	2728.25	19.8227	17.416	2.4067	0.0263	15.21	5282.46	
4	1gr3054	0gr0082	2727.00	20.2943	17.782	2.5123	0.0217	13.04	5283.57	
5	0gr8735	0gr0085	2723.24	19.7269	18.038	1.6889	0.0117	17.67	5280.33	
									Moyenne: 5285.17	739.92

Chaleur de combustion sous pression constante . 739.92 cal.
Chaleur de formation . . . . . 108.38 cal.

Acide m. fluorbenzoïque (3)Fl.C_6H_4—CO_2H(1). Poids moléculaire : 140.

Numéro.	Poids de substance (ramené au vide).	Poids du fil.	Valeur en eau du calorimètre plus oxygène.	ϑ_n (corrigée).	ϑ_1 (corrigée).	$\vartheta_n - \vartheta_1$.	$\Sigma\Delta t$.	Correction pour amorce plus acide nitrique.	Chaleur de combustion par gramme sous volume constant (en petites calories)	Chaleur de combustion moléculaire sous volume constant (en grandes calories).
1	0gr9991	0gr0026	2724,69	19.1678	17.2894	1.9284	0.0105	15.00	5271.06	
2	0gr0480	0gr0029	2723.85	19.5491	17.5401	2.009	0.0208	11.72	5264.30	
3	1gr0297	4gr0029	2725.89	19.7288	17.752	1.9768	0.0167	13.30	5265.27	
									Moyenne: 5266.86	737.36

Chaleur de combustion sous pression constante . . 737.36 cal.
Chaleur de formation . . . . . 111 cal.

Digitized by Google

VOL 27

Acide p. fluorbenzoïque (4)Fl.$C_6H_4.CO_2H$(1). Poids moléculaire : 140

Numéro.	Poids de substance (ramené au vide).	Poids du fil.	Valeur en eau du calorimètre plus oxygène.	ϑ_n (corrigée).	ϑ_1 (corrigée).	$\vartheta_n - \vartheta_1$.	$\Sigma\Delta t$.	Correction pour fil et acide nitrique.	Chaleur de combustion par gramme sous volume constant (en petites calories).	Chaleur de combustion molécula re sous volume constant (en
1	1gr0433	0gr0033	2725.27	18.7904	16.780	2.0104	0.0248	28.99	5293 27	
2	1gr1349	0gr0033	2725.87	19 2387	17.066	2.1727	0.0302	22.81	5270.95	
3	1gr0417	0gr0032	2727.52	19.6426	17.6295	2.0131	0.0066	17.16	5271.48	
4	0gr8798	0gr0035	2725.05	18.4638	16.762	1.7018	0.0122	21.27	5285.26	
5	0gr9055	0gr0032	2726.45	19.8815	17.6495	1.7333	0.0185	12.90	5277.52	
									Moyenne: 5281.69	739.4

Chaleur de combustion sous pression constante . . 739.43 cal.
Chaleur de formation . . . . . 108.87 cal.

Si l'on compare entre elles les chaleurs de combustion des deux fluortoluols isomères, on reconnaît que la différence entre les deux valeurs est minime et de l'ordre des erreurs expérimentales.

o. fluortoluol . . . . . 902.47 cal.
p. fluortoluol . . . . . 902.78 —

La chaleur de formation de l'orthodérivé est très légèrement supérieure (0.29 cal.) à celle du parafluortoluol.

Les positions relatives du méthyle et du fluor n'ont donc guère d'influence sur l'énergie dégagée par la fixation du fluor dans l'anneau aromatique. Stohmann [1]) a constaté un phénomène analogue pour l'ortho- et le paracrésol, dont les chaleurs de combustion sont respectivement de 879.8 et de 880.4 cal.

On constate des différences plus marquées entre les trois acides fluorbenzoïques:

Acide orthofluorbenzoïque . . 739.92 cal.
Acide métafluorbenzoïque . . 737.36 —
Acide parafluorbenzoïque . . . 739.43 —

[1]) Stohmann, „Journ. für prakt. Chem.", 1887, t. XXXV, p. 31.

Digitized by Google

Si les acides ortho et para ont des chaleurs de combustion sensiblement égales, l'écart étant seulement un peu plus fort que celui que présentent les deux fluortoluols (0.49 au lieu de 0.29 cal.), l'acide métafluorobenzoïque a une chaleur de combustion inférieure de deux calories à celle de ses isomères.

Stohmann a observé également des différences sensibles entre les chaleurs de formation des acides aromatiques substitués; pour les trois acides oxybenzoïques, c'est le para composé qui est le plus stable, tandis que des trois acides phtaliques, l'acide isophtalique a la chaleur de formation la plus élevée [1]).

L'acide métafluorbenzoïque est le plus stable des trois acides fluorbenzoïques; c'est celui dans lequel l'aptitude réactionnelle du fluor doit être la moins marquée.

Le tableau ci-dessous permet la comparaison entre les chaleurs de formation des dérivés fluorés et des composés hydrogénés correspondants.

Composés hydrogénés.	Chaleur de formation.	Composés fluorés.	Chaleur de formation.	Différence.
C_6H_6	— 4.1 (Berthelot)	C_6H_5Fl	+ 7.3	11.4
	— 6.7 (Stohmann)			14
C_7H_8	+ 2.3 (Berthelot)	o. C_7H_7Fl	14.7	12.4
	+ 0.5 (Stohmann)			14.2
		p. C_7H_7Fl	14.5	12.2
				14
$C_6H_5CO_2H$	94.2	o. $Fl_6CH_4CO_2H$	108.4	14.2
		m. $FlC_6H_4CO_2H$	111	17.8
		p. $FlC_6H_4CO_2H$	108.9	14.7

Les chaleurs de formation du benzol et du toluol données par Berthelot dans son traité de thermochimie diffèrent assez sensiblement de celles qui se déduisent des chaleurs de combustion trouvées par Stohmann pour ces deux hydrocarbures.

[1]) Idem, Ibid., 1892, t. XLV, p. 339.

Digitized by Google

En adoptant les valeurs trouvées par STOHMANN, on trouve entre les chaleurs de formation des différences beaucoup plus constantes que si l'on fixe son choix sur les données de BERTHELOT.

La différence moyenne est de 14 calories environ; il ne se rencontre un écart quelque peu sensible que pour l'acide métafluorbenzoïque.

Cette différence est bien plus faible que celle que j'ai observée pour les composés fluorés aliphatiques. Elle explique l'aptitude réactionnelle plus grande que le fluor manifeste lorsqu'il est fixé sur le noyau aromatique et qui ressort notamment de la facilité avec laquelle le p. nitrofluorbenzol se transforme en anisol sous l'action du méthylate de sodium [1]).

Le fluor fixé dans une chaîne aliphatique résiste au contraire à l'action des alcoolates; j'ai pu chauffer du trifluortoluol pendant douze heures avec un alcoolate, sans qu'il se fît trace de fluorure alcalin.

Le métafluornitrotoluol est attaqué beaucoup plus difficilement que le para dérivé. Mes mesures calorimétriques me paraissent confirmer les recherches de HOLLEMAN et démontrent, en concordance avec elles, que la métaposition est pour le fluor, vis-à-vis des substituants de seconde classe, celle qui assure à cet élément la stabilité maxima, puisque des trois acides fluorbenzoïques, c'est l'acide méta qui a la chaleur de formation la plus grande.

Je me propose d'ailleurs de déterminer la chaleur de formation des nitrofluortoluols.

Le fluorpseudocumol ne figure pas dans le tableau comparatif que j'ai dressé. Il n'est en effet pas directement comparable à l'hydrocarbure correspondant, attendu qu'il est solide, tandis que le pseudocumol est liquide.

Je ne disposais pas d'un échantillon suffisamment important pour pouvoir déterminer la chaleur latente de fusion

---

[1]) HOLLEMAN, „Ce Recueil", 1904, p. 268.

Digitized by Google

VCl-27
4/4

de ce dérivé fluoré, et les essais que j'ai tentés de brûler le corps en le maintenant en surfusion n'ont pas réussi.

Antérieurement à ces tentatives infructueuses, j'avais déterminé la chaleur de combustion du pseudocumol, afin de disposer d'un élément de comparaison. Cette constante thermochimique n'est en effet pas connue avec certitude. Thomson renseigne une chaleur de combustion 1281.5 cal., mais l'exactitude de cette donnée est douteuse.

Stohmann n'a pas fait de mesures directes, mais il a déduit la chaleur de combustion du cumol de celle du benzol et des cuménols. Il a trouvé ainsi 1247.7 cal.

Je donne à titre documentaire les résultats que j'ai obtenus dans des mesures de chaleurs de combustion d'un pseudocumol fourni par Kahlbaum et que j'ai encore purifié par dessiccation et distillation. L'échantillon que j'ai brûlé distillait entre 172° et 172°1.

Poids de substance (ramené au vide).	Poids de naphtaline.	Poids du fil.	Valeur en eau du calorimètre plus oxygène.	ϑ_n (corrigée).	ϑ_1 (corrigée).	$\vartheta_n - \vartheta_1$.	$\Sigma \Delta t$.	Correction pour amorce et acide nitrique.	Chaleur de combustion par gramme sous volume constant (en petites calories).	Chaleur de combustion moléculaire sous volume constant (en grandes calories).
0gr3479	0gr0846	0gr008	2728.35	19.9808	16.674	3.3068	0.0364	352.74	10388.42	
2 0gr70697	0gr0286	0gr003	2728.25	19.386	16.610	2.776	0.0267	291.42	10403.16	
3 0gr7078	0gr0282	0gr0082	2728.89	18.6101	15.840	2.7701	0.0307	292.11	10385.65	
									Moyenne: 10373.74	1244.48

Chaleur de combustion sous pression constante . 1246.5 cal.
Chaleur de formation . . . . . 16.24 cal.

La chaleur de combustion que j'ai trouvée concorde à $^1/_{1000}$ près avec celle qu'avait calculée Stohmann.

La chaleur de formation du fluorpseudocumol solide est supérieure de 20 cal. à celle du pseudocumol liquide.

Gand, le 1er Octobre 1907.

Labor. de chimie générale de l'Univ.

Digitized by Google

128

Sur la chloruration de l'alcool bifluoré [1]),

PAR *M.* FRED. SWARTS.

Sous insolation, le chlore réagit facilement à froid sur l'alcool bifluoré. L'attaque, assez rapide au début, devient très lente après quelque temps et n'est complète qu'après plusieurs semaines, même lorsqu'on opère dans les conditions d'éclairage les plus favorables.

La lenteur de la transformation ne permet pas de lancer dans l'appareil un courant de chlore continu. Il se fait dans la réaction des corps très volatils qu'il serait impossible de maintenir pendant plusieurs semaines dans l'appareil, même en utilisant un réfrigérant ascendant très puissant, si un courant de chlore traversait continuellement le liquide.

J'ai reconnu, d'autre part, qu'il n'était pas avantageux d'opérer à chaud: la vitesse de réaction n'est pas augmentée d'une manière sensible et les pertes par entraînement deviennent encore plus fortes.

Après divers tâtonnements, je me suis arrêté au mode opératoire suivant:

L'alcool bifluoré était introduit dans un ballon de NORBLAD, d'une capacité de 2 litres. Par l'une des tubulures, j'amenais un courant de chlore sec jusqu'à déplace-

---

[1]) Extrait des „Bull. de l'Acad. roy. de Belgique" (Classe des sciences, n° 4, pp. 339—358, 1907.

Digitized by Google

ment aussi complet que possible de l'atmosphère du ballon ce dernier était ensuite isolé du gazomètre à chlore. Les produits gazeux de la réaction traversaient d'abord un tube à chlorure de calcium, puis un flacon laveur contenant $^1/_2$ litre d'eau, laquelle servait à fixer l'acide chlorhydrique et les chlorures d'acides volatils qui pouvaient se former. A ce flacon faisait suite une colonne à chaux sodée, absorbant le chlore. Les gaz étaient enfin reçus dans un gazomètre formé de deux flacons de Mariotte couplés et renfermant une solution à 10 % de soude caustique.

Le bouchon-robinet permettait d'isoler le ballon de Norblad pendant les interruptions de l'opération et d'éviter ainsi le retour en arrière de l'eau du flacon laveur.

Les expérienees furent effectuées pendant les mois d'été, en plein air.

Lorsque les conditions météorologiques étaient favorables, je pouvais réaliser six heures d'insolation journalière.

Je décrirai une expérience faite avec une molécule-gramme d'alcool bifluoré (82 gr.) et qui fut poursuivie du 13 juillet au 7 août 1906.

Au début, la chloruration fut rapide: 1 litre de chlore était absorbé en moins d'une heure. Il se fit un dégagement lent d'un gaz inabsorbable par l'eau et la chaux sodée.

Je constatai une diminution de poids de l'alcool bifluoré; après trois jours, la perte était de 10 grammes, elle atteignit 17 grammes le sixième jour.

A cette diminution de poids fit suite une augmentation continue, mais fort lente. La chloruration devint peu à peu plus difficile, surtout lorsque l'éclairage se faisait par lumière diffuse. Vers la fin de l'expérience, il fallait de un à deux jours, suivant les conditions météorologiques, pour absorber 2 litres de chlore.

La production d'un gaz insoluble dans l'eau et la soude s'arrêta après les premiers jours.

Le vingt-cinquième jour, l'opération fut définitivement interrompue; l'absorption du chlore ne se faisait plus.

Digitized by Google

L'augmentation de poids constatée dans la dernière période de la chloruration n'avait pas compensé la diminution initiale: la perte de poids finale était de 9 grammes.

La paroi du ballon était à peine dépolie; le verre n'intervient donc pas ici dans la réaction, à l'encontre de ce que j'ai observé à maintes reprises dans les bromurations de composés fluorés effectuées à chaud, ainsi que dans la chloruration du dichlordifluoréthane.

Le contenu du ballon était homogène; c'était un liquide très mobile, incolore, possédant une odeur très pénétrante de chlorure d'acide.

Il fut soumis à la distillation fractionnée. L'ébullition commença vers 30°; je recueillis d'abord, entre 30° et 50°, un liquide très volatil, dont la condensation exige l'emploi de mélanges réfrigérants et qui fume fortement à l'air humide.

Le thermomètre s'éleva ensuite très rapidement à 100° et la majeure partie du produit brut de la réaction distilla entre 100° et 130°.

Un léger résidu, dont le poids n'atteignait pas 1 gramme, passa à la distillation vers 170°.

J'ai rectifié à plusieurs reprises, au déphlegmateur de Lebel, les deux fractions séparées à la première distillation.

Du liquide bouillant entre 30° et 50°, j'ai isolé un produit à point d'ébullition constant de 34°. Je n'ai pu en retirer aucun corps plus volatil. Les résidus de rectification avaient un point d'ébullition supérieur à 100°.

Les portions distillant entre 100° et 130° m'ont fourni deux produits à point d'ébullition fixe, l'un bouillant à 121°5, l'autre à 134°. Ce dernier est de beaucoup le plus abondant. Le rapprochement des points d'ébullition amène l'obtention d'une quantité notable de produit de distillation à point d'ébullition intermédiaire, ce qui diminue considérablement le rendement en produit pur, lorsqu'on opère sur des masses relativement petites, comme j'étais obligé de le faire.

De 51 grammes de liquide distillant de 100° à 130°, j'ai pu isoler 11 grammes de produit bouillant de 120° à

Digitized by Google

122° et 30 grammes distillant de 130° à 135°. Le rendement en produit pur bouillant à 134° fut naturellement bien inférieur; je n'en ai obtenu que 16 grammes.

La grande volatilité du composé distillant à 34°, qui se laisse très facilement entraîner par HCl dissous dans le produit brut, ne m'a pas permis d'établir avec quelque rigueur la proportion pour laquelle il intervient. J'en ai isolé 14 grammes.

Il m'a été impossible de purifier la très petite quantité de substance bouillant vers 170°.

Le liquide distillant à 34° est incolore, très mobile, fume fortement à l'air et possède l'odeur irritante et piquante des chlorures d'acide. Il se dissout instantanément dans l'eau avec dégagement de chaleur très notable. La dissolution, de réaction fortement acide, ne précipite pas par l'acétate de calcium, mais fournit un précipité abondant par le nitrate d'argent.

Ce corps est donc le chlorure d'un radical d'acide.

Pour l'identifier, j'en ai fait un dosage acidimétrique.

Un poids connu de substance fut enfermé dans une ampoule scellée, laquelle fut introduite avec une grande masse d'eau dans un flacon bien bouché, puis brisée par agitation.

La neutralisation de $1^{gr}1020$ de substance a exigé $148^{cc}2$ de potasse $n/_{10}$.

Calculé pour $C_2Cl_2Fl_2O$: 149 centimètres cubes.

Le dosage du chlore conduit à l'adoption de la même formule:

$0^{gr}8011$ de substance ont fourni $1^{gr},5454$ AgCl, soit $0^{gr}3815$ Cl ou 47.63%.

Calculé pour $C_2Cl_2Fl_2O$: 47.58%.

Ce corps est le chlorure de difluorchloracétyle $CClFl_2$-COCl; sa constitution ressort de son action sur l'eau et sur l'alcool. Il réagit sur ce dernier avec une très grande violence pour donner du difluorchloracétate d'éthyle, que

Digitized by Google

j'ai identifié en prenant son point d'ébullition (97°) et sa densité (1.252 à 22°8) [1]).

Le produit distillant à 121°5 se prenait en une masse cristalline à zéro. En le soumettant à une série de cristallisations fractionnées, je suis parvenu à obtenir, à côté d'un liquide distillant entre 122° et 135°, un composé cristallisé, fusible à 22°, et qui est de l'acide difluorchloracétique, comme j'ai pu l'établir par un dosage de chlore et une détermination acidimétrique.

0gr6612 de substance ont donné 0gr7302 AgCl, soit 0gr1806 AgCl ou 27.32°/₀.
Calculé pour $CClFl_2CO_2H$: 27.13°/₀.
0gr5672 de substance furent neutralisés par 43.7 c³ KOH n/₁₀.
Calculé pour $CHFl_2 . CO_2H$: 43.4 c³.

La formation d'acide difluorchloracétique est probablement due à la décomposition du chlorure de difluorchloracétyle par de la vapeur d'eau, dont il fut impossible d'empêcher l'entrée dans une expérience poursuivie pendant près d'un mois.

Le produit le plus intéressant de la réaction est certainement le corps bouillant à 134°. C'est un liquide plus dense que l'eau; celle-ci l'attaque lentement en le transformant en composés solubles dans l'eau et à réaction fortement acide. L'alcool le dissout instantanément; il se produit une réaction assez vive qui donne naissance à du difluorchloracétate d'éthyle. Je croyais être en présence de l'anhydride difluorchloracétique, dont la formation se fût expliquée facilement. Aussi ai-je été très surpris de reconnaître que j'avais entre les mains un polymère du chlorure de difluorchloracétyle, comme il ressort des faits suivants:

Dans un dosage de chlore, j'ai trouvé que

0gr5852 de substance ont fourni 1gr1267 de chlorure d'argent, soit 0gr2786 Cl ou 47.60°/₀,

c'est-à-dire exactement la teneur en chlore du chlorure de difluorchloracétyle.

---

[1]) Voir F. Swarts, „Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas", t. XXV, p. 248.

Digitized by Google

J'ai effectué un dosage acidimétrique à l'aide d'une solution de potasse pure (exempte de chlore).

$1^{gr}3769$ de substance ont exigé $186^{cc}6$ KOH$n/_{10}$ pour leur neutralisation.

La solution neutralisée a été précipitée par le nitrate d'argent.

J'ai obtenu $1^{gr}3275$ de AgCl, soit $0^{gr}3283$ Cl ou $23.84^{g}/_{0}$.

La moitié du chlore se trouve donc dans la molécule à l'état ionisable; la substance est un chlorure d'acide et sa molécule doit neutraliser deux molécules de potasse. Le dosage acidimétrique correspond dès lors au poids moléculaire minimum de 147.7.

Le poids moléculaire de chlorure de difluorchloracétyle est 147.9.

Le composé nouveau a donc la même composition quantitative et la même équivalence acide que le chlorure de difluorchloracétyle. L'alcool le transforme en difluorchloracétate d'éthyle, l'ammoniaque en difluorchloracétamide (voy. plus loin). Il ne saurait donc être qu'un polymère du chlorure de fluorchloracétyle.

Ce polymère est un liquide mobile, à odeur piquante, ne fumant pas à l'air et qui ne se solidifie pas à —80°. L'eau l'attaque lentement; $1^{gr}5$ de substance versés dans 200 centimètres cubes d'eau ne disparaissent qu'après soixante heures.

La distillation de ce polymère provoque toujours une décomposition partielle; à chaque rectification se produit un peu de chlorure de difluorchloracétyle bouillant à 34°. On observe donc un phénomène comparable à celui qui accompagne la distillation de la paraldéhyde.

Il est d'ailleurs assez curieux d'observer qu'entre l'aldéhyde et la paraldéhyde, le chlorure de difluorchloracétyle et son polymère, on trouve les mêmes différences de point d'ébullition, soit 100°.

L'idée vient immédiatement à l'esprit qu'un polymère de chlorure d'acide doit être analogue à la paraldéhyde,

Digitized by Google

étant donnée la similitude de formule d'une aldéhyde et d'un chlorure d'acide. J'ai cherché à vérifier s'il en était ainsi. La grandeur moléculaire a été établie par le procédé d'Hofmann; je me suis efforcé d'opérer à température aussi basse que possible.

Je ne suis pas parvenu à obtenir des résultats satisfaisants à 78° (vapeur d'alcool). Pour réaliser la volatilisation complète à cette température, il faut opérer sous des pressions si faibles et avec des quantités de substance si minimes, que la moindre erreur d'observation produit des variations trop sensibles dans la valeur trouvée de la densité.

J'ai dû opérer à 100°, soit à 34° au-dessous du point d'ébullition.

Voici les résultats obtenus:

Poids de substance.	Température.	Pression en millimètres de mercure.	Volume en centimètres cubes.	Densité.	Poids moléculaire déduit.
0gr1595	100°	161mm0	85.3	9.32	268.2
0gr1615	100°	163mm1	85.5	9.30	268.0

Le poids moléculaire simple étant 147.9, le coefficient de polymérisation est de 1.82.

A des températures plus élevées, il est naturellement plus faible: à 137° (m. xylol), soit à 3° près à la température d'ébullition, il est de 1.75; à 208° (nitrobenzol), il atteint 1.59, ce qui se déduit des déterminations suivantes:

Poids de substance.	Température.	Pression en millimètres de mercure.	Volume en centimètres cubes.	Densité.	Poids moléculaire déduit
0 gr1594	137°5	176mm6	88.5	9 02	259.6
0gr1008	208°	149mm	82.8	8.14	234 2

Digitized by Google

Il ne s'agit pas ici d'un phénomène de dissociation, c'est-à-dire immédiatement réversible.

Après avoir été chauffée à 208°, la vapeur ne revient pas au volume primitif qu'elle occupait à une température plus basse.

C'est ainsi que j'ai observé une tension de vapeur de 9mm6 à 20° dans le baromètre, avant que celui-ci eût été chauffé à 208°. Après que le polymère a été porté à cette température, sa tension de vapeur à froid devient 55 millimètres; il y a donc eu dédoublement partiel définitif en chlorure $CClFl_2 . COCl$.

Même aux températures les plus basses auxquelles j'ai pu opérer, le poids moléculaire n'atteint pas le double de la vapeur normale; il y a dédoublement appréciable à une température inférieure de 35° au point d'ébullition.

Aussi ai-je cherché à éviter cette décomposition partielle en effectuant les mesures du poids moléculaire à basse température, par cryoscopie dans le benzol.

Le polymère fut pesé et dissous dans un poids connu de benzol. Après avoir établi la variation cryoscopique dans cette solution concentrée, j'ai ajouté du benzol, de manière à opérer sur des dissolutions plus étendues. Le tableau ci-dessous consigne les résultats obtenus:

Poids de substance.	Poids de dissolvant.	T_0.	T_1.	E.	Poids moléculaire.
3gr2461	14gr94	5.294	1.796	3.498	304.7
—	23gr28	—	3.027	2.267	301.9
—	27gr26	—	3.363	1.931	303.1

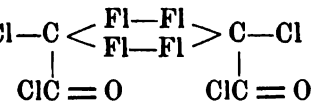
Le poids moléculaire reste constant, malgré une variation de concentration dans un rapport sensiblement égal à 2 : 1. Il est légèrement supérieur à $147.9 \times 2 = 295\ 8$. Il semblerait donc que la molécule polymérisée fût constituée de deux molécules simples. La solution initiale est, en effet,

Digitized by Google

très concentrée (22 %) et les déterminations démontrent d'ailleurs que l'on peut négliger complètement l'influence de la dilution sur le dédoublement.

L'existence d'un polymère bimoléculaire est en discordance avec ce que nous savons de la stabilité des anneaux à quatre pièces dont il faudrait admettre l'existence, si la polymérisation se faisait à l'intervention de l'oxygène, comme c'est le cas pour les aldéhydes.

On peut aussi supposer que c'est le fluor qui sert d'élément de liaison. La molécule aurait alors pour constitution



Mais ce serait là le premier exemple d'un cas de polymérisation dans un composé organique du fluor se faisant à l'intervention de ce dernier élément.

J'ai, dans le cours de mes recherches, déterminé le poids moléculaire d'un bien grand nombre de combinaisons fluorées et jamais je n'ai constaté cette tendance du fluor à se combiner à lui-même qui s'observe si fréquemment dans les composés minéraux de cet halogène.

Je ferai remarquer, en outre, que les molécules minérales dans lesquelles le fluor sert d'agent de polymérisation ne sont guère stables. Nous n'en connaissons qu'une à l'état de vapeur: c'est l'acide fluorhydrique. Or celui-ci est déjà complètement dissocié en molécules simples à une température peu supérieure à son point d'ébullition (88°), tandis que le polymère du chlorure de difluorchloracétyle est encore loin d'être revenu à l'état de molécules simples à 208°. De plus, la molécule simple est stable à la température ordinaire en présence du polymère, tandis que la dépolymérisation de l'acide fluorhydrique est une vraie dissociation, réversible, et pour laquelle le retour à la température ordinaire ramène la formation de molécules

Digitized by Google

doubles. Aussi suis je porté à admettre qu'il s'agit plutôt ici d'un trimère du chlorure $CClFl_2 . COCl$, analogue à la paraldéhyde et dont la dissociation, incomplète à + 5°, conduit fortuitement à un poids moléculaire voisin de celui d'une molécule double.

Quoi qu'il en soit, ce polymère nous fournit le premier exemple connu, je pense, d'un chlorure d'acide polymérisé. Si un chlorure d'acide est une aldéhyde dans laquelle l'hydrogène fonctionnel est remplacé par du chlore, il n'est pas d'exemple, à ma connaissance, que l'on soit parvenu à réaliser cette substitution dans une aldéhyde polymérisée, sans amener la rupture de l'anneau. Ce serait là un argument en faveur de la polymérisation par l'atome de fluor.

La complication moléculaire disparaît lorsqu'on remplace le chlore du chaînon —COCl par l'oxéthyle; je n'ai obtenu par éthérification que du difluorchloracétate d'éthyle bouillant à 97°.

J'ai recherché si la substitution du chlore par NH_2 ne serait pas possible avec conservation de l'état de polymérisation. A cet effet, j'ai préparé la difluorchloracétamide en partant du chlorure polymérisé et aux dépens du difluorchloracétate d'éthyle, et j'ai comparé les deux produits.

Pour obtenir la difluorchloracétamide monomoléculaire, j'ai dissous du difluorchloracétate d'éthyle dans l'alcool absolu et j'ai saturé la solution de gaz ammoniac sec. Le produit de la réaction fut abandonné à lui-même pendant deux jours, puis évaporé dans le vide à la température de 30°. Le résidu solide fut repris par 20 fois son poids de chloroforme bouillant, lequel enlève l'amide, laissant un résidu sirupeux, qui cristallise par refroidissement en beaux cristaux déliquescents de difluorchloracétate d'ammonium, comme l'a prouvé un dosage d'ammoniaque.

La solution chloroformique fut distillée dans le vide et l'amide obtenue fut recristallisée quatre fois du chloroforme. J'obtins ainsi de belles tables fusibles à 78°5 et dont l'analyse a donné le résultat suivant:

Digitized by Google

0gr4536 de substance ont fourni 0gr4995 AgCl, soit 0gr1238 Cl ou 27.50 %.
Calculé pour $CClFl_2CONH_2$: 27.34 %.

Son poids moléculaire a été déterminé par ébullioscopie dans l'éther.

Poids de substance.	Poids de dissolvant.	T_0.	T_1.	E.	Poids moléculaire.
0gr2688	14gr95	0.53	0.798	0.268	141.8
0gr4850	—	—	1.020	0.49	139.7
0gr652	—	—	1.173	0.643	141.9

Poids moléculaire théorique : 118.67.

L'amide présente donc un léger degré d'association en solution éthérée.

Elle est très soluble dans l'alcool, l'eau et l'éther, peu soluble dans le chloroforme froid, plus soluble à chaud, presque insoluble dans le benzol.

Elle sublime déjà à 100°, mais ne se laisse pas distiller sans décomposition à la pression atmosphérique. Sous 18 millimètres de pression, elle bout à 93°.

Pour obtenir l'amide aux dépens du chlorure polymérisé, j'ai dissous ce dernier dans le benzol et l'ai traité à refus par un courant de gaz ammoniac sec. J'ai évité dans la mesure possible toute élévation de température.

J'obtins un précipité très abondant d'aiguilles soyeuses que j'ai essoré à la trompe et épuisé par l'alcool, afin de séparer l'amide du chlorure d'ammonium. La solution alcoolique fut évaporée dans le vide, jusqu'à siccité, à une température ne dépassant pas 30°. Le résidu fut repris par quarante fois son poids de chloroforme froid. L'amide se dissout. En évaporant la solution chloroformique dans le vide, j'ai obtenu des tables cristallines, qui furent purifiées cinq fois par cristallisation fractionnée. Leur point de fusion est de 78°—79° et, par leur solubilité dans les divers dissolvants, elles se sont montrées identiques à l'amide simple.

Digitized by Google

Leur pureté a été établie par un dosage de chlore.

0gr344 de substance ont donné 0gr3701 AgCl, soit 0gr093 Cl ou 27.04 %.

J'ai fait également une détermination ébullioscopique du poids moléculaire dans l'éther.

Poids de substance.	Poids de dissolvant.	T_0.	T_1.	E.	M.
0gr2168	11gr46	1.300	1.056	0.244	163.0

Le poids moléculaire trouvé est un peu plus fort que celui que m'a donné l'amide monomoléculaire provenant de l'éther.

La différence ne me paraît pas assez sensible pour que je puisse en conclure à une non-identité des deux produits. Le manque de matière m'a empêché de multiplier les déterminations ébullioscopiques pour l'amide du chlorure polymérisé, et la faible quantité de substance mise en oeuvre expliquerait aisément une erreur expérimentale amenant un écart de l'ordre de celui que j'observe entre les poids moléculaires des deux amides, étant donnée la précision relative des mesures ébullioscopiques. Une différence de 0°01 dans la valeur de E fait varier M de 15 unités.

La coïncidence absolue des points de fusion fait conclure, au contraire, à l'identité des deux amides.

J'ai signalé antérieurement la présence d'un gaz insoluble dans l'eau et la soude parmi les produits d'attaque de l'alcool bifluoré par le chlore.

Ce gaz, desséché par un passage à travers un tube à potasse solide, fut dirigé dans un serpentin de cuivre refroidi à — 15°, puis dans un condenseur plongeant dans un mélange d'acide carbonique solide et d'acétone. Les portions non liquéfiables furent recueillies dans un petit gazomètre.

A — 15°, il ne se produit aucune condensation, mais

Digitized by Google

dans le condenseur refroidi à — 80° s'est réuni un liquide incolore très mobile. Le gaz échappé à la liquéfaction était de l'air.

La quantité de gaz liquéfié que j'ai obtenu n'était guère importante: 2 centimètres cubes environ. Je l'ai purifié par distillation; ce corps bout vers — 25°. J'ai condensé le produit pur dans une ampoule terminée par des tubes capillaires. La quantité de matière dont je disposais était insuffisante pour pouvoir en remplir un ballon de Chancel par déplacement. J'ai capté le gaz dans une pompe de Geissler et l'ai refoulé dans le ballon de Chancel, préalablement évacué. La détermination de la densité m'a donné comme valeur de cette constante physique 4.22, correspondant au poids moléculaire 121.47.

La combustion du gaz m'a conduit aux résultats suivants:

0gr9834 de substance m'ont donné 0gr3567 CO_2, soit 0gr09728 C ou 9.82 %. Pas d'eau.

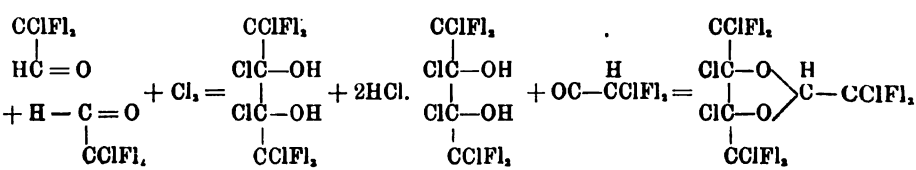
La teneur en carbone et la densité conduisent à la formule CCl_2Fl_2. (P. M = 121.)

L'action du chlore sur l'alcool bifluoré provoque donc la destruction partielle de la molécule, mais cette réaction est tout à fait secondaire. Elle doit donner naissance à de l'anhydride carbonique si elle se fait d'après le schéma

$$CHFl_2CH_2OH + H_2O + 4\,Cl_2 = CCl_2Fl_2 + CO_2 + CHCl$$

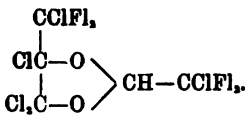
et exige l'intervention de l'eau.

Je crois plutôt que son origine est autre. Il n'est pas douteux que, dans le cours de la chloruration, il a dû se former transitoirement une aldéhyde fluochlorée, laquelle a pu se condenser pour former en présence du chlore une chloralide.



Digitized by Google

Cette chloralide, sous l'action du chlore, se dédoublerait ensuite en CCl_2Fl_2 et en une chloralide



Ce qui me pousse à admettre cette interprétation, c'est la formation d'une petite quantité d'un corps bouillant vers 170°, que je n'ai pu purifier, mais qui a une odeur rappelant absolument celle de la chloralide.

Je n'ignore pas tout ce qu'il y a d'hypothétique dans cette explication de la formation du dichlorfluorméthane. Si l'alcool bifluoré pouvait être obtenu aisément en grandes quantités, il serait possible d'étudier avec plus de précision les produits secondaires de la chloruration, étude à laquelle j'ai dû renoncer provisoirement.

Si on laisse de côté la formation du difluordichlorméthane, on reconnaît que la chloruration poussée à fond de l'alcool bifluoré se fait essentiellement selon l'équation

$$CHFl_2CH_2OH + 3\,Cl_2 = CClFl_2{-}COCl + 4\,HCl.$$

Une molécule-gramme d'alcool devrait fournir 147 gr. de chlorure de difluorchloracétyle, polymérisé ou non. Le contenu du ballon à la fin de l'opération ne pesait plus que 73 grammes; le rendement serait donc inférieur de moitié au rendement théorique.

Il n'en est pas ainsi. Dans le cours de l'opération, le chlorure de difluorchloracétyle est entraîné par l'acide chlorhydrique et le chlore en excès, et il est fixé par l'eau du flacon laveur.

Le contenu de celui-ci a été neutralisé exactement par le carbonate de sodium. Après avoir filtré le chlorure de sodium qui s'était séparé partiellement, j'ai évaporé la solution dans le vide.

Le résidu salin fut repris par l'alcool absolu bouillant.

L'évaporation de la solution alcoolique me fournit 42 gram-

Digitized by Google

mes de difluorchloracétate de sodium brut, que j'ai purifié par cristallisation dans un mélange d'alcool et de benzol.

Cette méthode constitue un excellent procédé d'obtention de difluorchloracétate de sodium pur, lequel est tellement soluble dans l'alcool, et même dans un mélange d'alcool et d'éther, qu'il est difficile à isoler en beaux cristaux. Mais si l'on ajoute à la solution alcoolique deux fois son volume de benzol, on précipite toutes les impuretés.

En plaçant ensuite la dissolution dans un exsiccateur à acide sulfurique, celui-ci enlève peu à peu l'alcool, et le sel insoluble dans le benzol pur cristallise en magnifiques tables transparentes.

Le sel de sodium a été analysé.

0gr6832 de substance ont fourni 0gr3210 Na_2SO_4, soit 0gr10399 Na ou 15.22°/₀.

Calculé pour $CClFl_2CO_2Na$: 15.09°/₀.

42 grammes de difluorchloracétate de sodium correspondent à environ 40 grammes de chlorure d'acide; le rendement en ce dernier atteint donc approximativement 113 grammes dans l'expérience que j'ai décrite, soit 80°/₀ du rendement théorique, et la chloruration de l'alcool bifluoré constitue, malgré le temps qu'elle exige, la meilleure méthode de préparation de l'acide difluorchloracétique.

En résumé, la chloruration de l'alcool bifluoré, poussée jusqu'à refus, donne presque exclusivement du chlorure de difluorchloracétyle; une minime quantité de l'alcool est transformée en dichlordifluorméthane, dont la production s'accompagne probablement de celle d'une chloralide fluochlorée.

La formation du chlorure d'acide est précédée probablement de celle d'une aldéhyde, dont l'hydrogène fonctionnel est substitué à son tour par un atome de chlore. La production du polymère résulterait alors de la chloruration d'un méta- ou d'un parafluochloral ($CClFl_2COH$) formé aux dépens de l'aldéhyde primitive.

La réaction diffère donc de celle qui se fait dans la

Digitized by Google

chloruration de l'alcool éthylique. Ici l'action du chlore s'arrête essentiellement à la production du chloral ou des acétals correspondants; la production d'acide trichloracétique ou de ses dérivés est tout à fait secondaire. On sait qu'il se produit en même temps des quantités importantes de chlorure d'éthyle.

Si la chloruration de l'alcool bifluoré se réalisait d'après le même mécanisme, il devrait apparaître à un moment donné un acétal fluoré que l'acide chlorhydrique dédoublerait en difluorchloréthane $CClH_2—CHFl_2$. Un tel corps devrait bouillir vers 28°. J'aurais dû le retrouver soit à côté du dichlordifluorméthane, soit dans le chlorure de difluoracétyle brut.

La marche différente de la chloruration me paraît due à l'extrême mobilité de l'hydrogène aldéhydique dans l'aldéhyde bifluorée.

J'ai signalé jadis les résultats négatifs des recherches que j'avais tentées en vue d'obtenir ce corps. De nombreux essais infructueux que j'ai tentés depuis n'ont fait que me démontrer davantage l'instabilité de ce composé vis-à-vis des agents oxydants.

J'ai chaque fois constaté que, même lorsqu'on opère avec de grands excès d'alcool et en mitigeant le plus possible l'action de l'agent oxydant, l'aldéhyde qui devrait se produire est immédiatement transformée en acide, l'hydrogène aldéhydique étant substitué par l'hydroxyle, et cette réaction se fait incomparablement plus vite que l'oxydation de l'alcool.

Le même fait se présente lorsque, au lieu d'oxygène, c'est le chlore qui attaque la molécule d'alcool, l'aldéhyde formée passant presque instantanément à l'état de chlorure d'acide, sans qu'il soit possible de l'isoler.

J'ai constaté, en effet, que dans une chloruration incomplète il se forme, à côté de chlorure de difluorchloracétyle, non pas une aldéhyde, mais du chlorure de difluoracétyle et, probablement, un polymère de ce dernier bouillant

Digitized by Google

vers 114°. J'ai obtenu en effet, par l'action de l'eau sur les produits de la réaction et neutralisation du liquide par la potasse, un mélange de difluoracétate et de chlordifluoracétate de potassium.

L'aldéhyde bifluorée, produit initial de l'action du chlore, passe donc à l'état de chlorure d'acide avant de pouvoir donner soit un acétal, soit un fluochloral.

Le fluor semble avoir sur l'hydrogène aldéhydique une influence analogue à celle que j'ai eu l'occasion de reconnaître à maintes reprises sur l'hydrogène du chaînon CO . OH : il augmente notablement son aptitude réactionnelle.

Dans l'interprétation que j'ai donnée de la formation du chlorure de difluorchloracétyle polymérisée, j'ai admis la formation transitoire d'une paraldéhyde fluorée, et non pas la polymérisation directe du chlorure $CClFl_2$—COCl. Je n'ai en effet pas pu constater jusqu'à présent que ce dernier ait une tendance à la polymérisation.

Je compte poursuivre l'étude de la chloruration de l'alcool bifluoré lorsque les beaux jours seront revenus; mais j'ai tenu à communiquer dès à présent à l'Académie les résultats intéressants auxquels je suis arrivé.

Gand, le 1er Mars 1907.

Labor. de chimie générale de l'Univ.

Digitized by Google

Sur l'action du chlorure d'aluminium sur le thiophénol,

PAR *M.* J. J. B. DEUSS.

M'étant proposé de préparer des homologues des thiols cycliques par la réaction de FRIEDEL et CRAFTS, j'ai été amené à m'assurer d'abord, si le chlorure d'aluminium seul n'exerçait aucune réaction sur ceux-ci.

A cette fin, j'ai traité du sulfhydrate de phényle, dissous dans de la ligroïne, par $AlCl_3$ et j'ai constaté une réaction: il se produit un abondant dégagement d'hydrogène sulfuré. Ayant examiné de plus près cette réaction, j'exposerai brièvement dans cette note les premiers résultats obtenus, me réservant de poursuivre mes recherches dans cette direction.

50 grammes de thiophénol C_6H_5SH tout à fait pur, préparé suivant les prescriptions de BOURGEOIS [1]), ont été dissous, pour éviter la formation de produits résineux, dans un grand excès de ligroïne (un demiflitre environ) desséchée sur du chlorure de calcium fondu. Cette dissolution maintenue à une douce ébullition dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux, a été additionnée de 25 grammes de chlorure d'aluminium, qu'on ajoute par petites portions en l'espace de 8 heures. L'emploi d'une plus faible proportion de chlorure d'aluminium laisse inaltérée une quantité plus ou moins considérable du thiophénol.

---

[1]) Ce „Recueil", XVIII, p. 432.

Digitized by Google

A froid il n'y a pas réaction; le liquide se colore seulement en jaune, mais quand on chauffe il se dégage de l'acide sulfhydrique mélangé d'acide chlorhydrique. Un essai quantitatif fait en recueillant ces gaz dans une solution de potasse m'a montré que par molécule de H_2S il n'y avait qu'un vingtième de molécule de HCl; la formation de celui-ci paraît donc être accessoire.

Lorsque le dégagement d'acide sulfhydrique a pris fin, on traite la masse refroidie par de l'eau et on ajoute de l'acide chlorhydrique jusqu'à réaction fortement acide. On sépare ensuite la ligroïne surnageante, tandis qu'aux parois du ballon adhère une substance solide brunâtre, qu'on enlève au moyen de chloroforme dans lequel elle se dissout aisément.

Cette substance est très difficile à décolorer même par le noir animal; mais par des cristallisations répétées dans du chloroforme on finit par obtenir des cristaux blancs, à éclat nacré, fondant à 157°—158°. D'autre part en évaporant la ligroïne, on recueille une nouvelle portion de cette même substance, mélangée à un produit huileux qu'on isole par distillation sous pression réduite. Cette huile qui répandait encore faiblement l'odeur du thiophénol, a été purifiée par distillation: c'est du sulfure de phényle $(C_6H_5)_2S$ que j'ai caractérisé par son point d'ébullition (295° sous la pression ordinaire) et par sa transformation en sulfone fondant à 125°.

Quant au corps solide cristallisé, il ne contenait également que du carbone de l'hydrogène et du soufre; il a fourni à l'analyse les résultats suivants:

I) 0gr1675 de substance ont donné 0.0567 H_2O et 0.40903 CO_2
II) 0gr2740 „ „ „ „ 0.0925 H_2O et 0.6687 CO_2
III) 0gr2472 „ „ „ „ 0.5381 $BaSO_4$
IV) 0gr2154 „ „ „ „ 0.4678 $BaSO_4$

Soit la composition centésimale:

	I.	II.	III.	IV.
Carbone	66.60	66.56	—	—
Hydrogène	3.77	3.75	—	—
Soufre	—	—	29.90	29.83

Digitized by Google

Ce qui correspond à la formule brute C_6H_4S. Trois déterminations par cryoscopie du poids moléculaire de cette substance dissoute dans le benzène m'ont fourni les nombres 217, 213 et 218: la formule moléculaire est donc $(C_6H_4)_2S_2$, c'est celle du disulfure de phénylène ou thianthrène [1]).

Le corps obtenu est bien, en effet, du thianthrène, il fond à 157°—158° et il bout à 204° sous une pression de 11 mm. de pression de mercure [2]). Très soluble dans l'éther, le benzène et le chloroforme, il se dissout beaucoup moins dans l'alcool surtout à froid. Il donne avec l'acide sulfurique une coloration bleu-violet. De 50 grammes de thiol j'ai obtenu 12 grammes de thianthrène presque pur.

Pour compléter l'identification avec le thianthrène obtenu en faisant agir le chlorure de soufre sur le benzène en présence de chlorure d'aluminium, j'en ai préparé le disulfoxyde, la mono- et la di-sulfone, déjà décrits par Krafft et Lyons [3]).

J'ai très aisément reproduit le diphénylène disulfoxyde ou dioxyde de thianthrène $C_6H_4<^{SO}_{SO}>C_6H_4$, fondant à 229°—230°, en oxydant ma substance à l'aide d'acide nitrique de densité 1.2. Chauffé vers 270° dans un petit tube scellé, ce sulfoxyde s'est transformé en monosulfone $C_6H_4<^{SO_2}_{S}>C_6H_4$ fondant à 278°—279°.

Pour obtenir la disulfone, Krafft et Lyons (loc. cit.) oxydent le dioxyde de thianthrène par l'anhydride chromique; je suis arrivé bien plus rapidement et plus commodément au même résultat en employant le permanganate

---

[1]) Stenhouse, „Liebig's Ann." **149**, p. 252. Graebe, „Liebig's Ann." **179**, p. 178. Friedel et Crafts, „Ann. chim. et phys." [6], **1**, p. 530 et **17**, p. 438. Krafft et Lyons, „Berichte", **29**, p. 436. Genvresse, „Bull. soc. chim." Paris [3], **15**, p. 409.

[2]) Krafft et Kirschau, „Berichte", **29**, p. 443.

[3]) Krafft et Syons, „Berichte", **29**, p. 435 à 442.

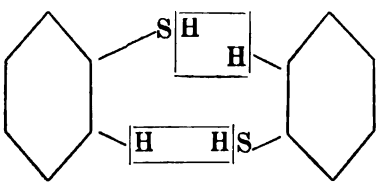
Digitized by Google

de potassium et en opérant comme l'indiquent Bourgeois et Petermann [1]) On ajoute à la solution du dioxyde de thianthrène dans l'acide acétique du permanganate de potassium en solution aqueuse saturée, en léger excès; on chauffe au bain-marie pendant une heure; après addition d'eau et de bisulfite sodique qui dissout le MnO_2 formé, on filtre la matière blanche en suspension, qui purifiée par cristallisation dans le chloroforme, fond à 324°.

Nous arrivons donc à cette conclusion que sous l'action du chlorure d'aluminium le thiophénol donne naissance à du sulfure de phényle et à du thianthrène, en même temps qu'il se dégage de l'acide sulfhydrique et vraisemblablement de l'hydrogène. On s'explique le plus simplement la formation de ces corps en admettant qu'il se produit deux réactions indépendantes: le chlorure d'aluminium déterminerait l'union de deux molécules de thiol d'une part avec perte de H_2S, ce qui conduit au sulfure de phényle,

$$2\,C_6H_5SH = (C_6H_5)_2S + H_2S$$

d'autre part, avec perte d'hydrogène conformément au schéma:



ce qui engendrerait le thianthrène. Quant à la manière dont $AlCl_3$ intervient pour produire ces réactions, je n'en puis rien dire pour le moment.

Liège, 3 Janvier 1908.

Institut de chimie générale.

---

[1]) Bourgeois et Petermann, ce „Recueil", XXII, p. 363.

Digitized by Google

Sur les réactions de l'acide pentathionique en dissolution aqueuse,

PAR *M.* J. J. P. VALETON.

L'acide pentathionique et ses sels sont caracterisés dans leurs dissolutions aqueuses par quelques réactions qualitatives, que ne montre aucun des autres acides polythioniques. Ce sont les réactions suivantes [1]).

1°. La potasse et les autres bases fortes la décomposent avec dépôt immédiat de soufre.

2°. L'ammoniaque donne après quelques minutes un dégagement de soufre.

3°. Le cyanure ammoniacal de mercure donne un précipité noir, lentement à la température ordinaire, immédiatement à l'ébullition.

4°. L'azotate ammoniacal d'argent [2]) donne une coloration en brun, qui se transforme lentement en un précipité noir.

5°. Si l'on traite la dissolution par l'ammoniaque et puis par l'acide sulfhydrique, on voit se produire immédiatement un précipité de soufre.

J'ai remarqué que toutes ces réactions se produisent aussi avec une dissolution colloïdale de soufre

---

[1]) Voir DEBUS, „Lieb. Ann." **244**, 105 (1888).

[2]) On ajoute un excès de soude et on dissout le précipité qui s'est formé en ajoutant un excès d'ammoniaque.

Digitized by Google

pur. Celle-ci avait été préparée de la façon suivante: Dans une solution concentrée d'acide sulfureux, on fait arriver un courant d'acide sulfhydrique et prépare ainsi le „liquide de WACKENRODER" [1]). Celui-ci contient beaucoup de soufre en dissolution colloïdale, qu'on peut purifier par la dialyse. J'ai simplifié de beaucoup ce procédé en employant l'artifice suivant. Le soufre colloïdal est précipité d'une manière réversible par le sel marin et peut être dissout de nouveau après décantation dans l'eau pure; en répétant trois à quatre fois cette manipulation on obtient une solution qui est absolument neutre au tournesol.

En dialysant pendant dix jours dans un boyau de parchemin, on élimine les dernières traces de sel marin et les autres impuretés possibles. L'eau extérieure était renouvelée chaque jour. La solution de soufre colloïdal, obtenue de cette façon, montre toutes les réactions nommées qui sont estimées comme caractéristiques pour l'acide pentathionique. Il s'ensuit qu'il est impossible de reconnaître l'acide pentathionique en dissolution aqueuse tant que la possibilité existe que le liquide contienne aussi du soufre colloïdal. Et ceci est probablement le cas toutes les fois qu'une solution d'acide pentathionique est traitée par un des réactifs nommés.

Car on sait que l'acide pentathionique est très peu stable en dissolution aqueuse. Il paraît probable que tous les réactifs nommés commencent par le décomposer partiellement en formant de l'acide tétrathionique et du soufre colloïdal, lequel donne les réactions, vu que tous ces réactifs sont alcalins, et qu'il est notoire que l'acide pentathionique est décomposé par les bases en dégageant du soufre [2]).

---

[1]) Voir DEBUS, l. c., 80.

[2]) Voir DEBUS, l. c. et KESSLER, „Poggend. Annal." **74**, 249 (1848). Peut-être l'acide pentathionique en dissolution aqueuse est-il toujours dissocié partiellement en acide tétrathionique et en soufre colloïdal. Les faits suivants parlent en faveur de cette supposition: 1°. l'acide pentathionique montre toutes les réactions de l'acide tétrathionique et 2° Au Congrès de Chimie à Liège (1905) M. SPRING démontra par une

Digitized by Google

M'est avis que toutes les conclusions, basées sur les prétendues réactions de l'acide pentathionique, ont besoin d'être revisées. Je renvoie plus particulièrement à la théorie que Debus a développée dans son mémoire cité (pag. 134—142) sur les transformations mutuelles des acides polythioniques dissous dans l'eau. Il prétendait que les trois sels de potasse des acides pentathionique, tétrathionique et trithionique forment en dissolution une espèce d'équilibre exprimé par les équations suivantes:

$$K_2S_5O_6 = K_2S_4O_6 + S$$
$$2\,K_2S_4O_6 = K_2S_3O_6 + K_2S_5O_6$$
$$5\,K_2S_3O_6 = K_2S_5O_6 + K_2S_4O_6 + 3\,K_2SO_4 + 3\,SO_2.$$

Cette théorie est entièrement basée sur le fait, que les dissolutions de tétrathionate et de trithionate montraient, après un repos de plusieurs jours, les réactions des pentathionates. Mais ces réactions n'indiquent que la présence du soufre colloïdal, provenant de la décomposition des acides nommés.

Jusqu'á présent nous ne connaissons donc aucune réaction, qui puisse déceler l'acide pentathionique dans une dissolution aqueuse. La seule preuve pour l'existence de ce composé

---

expérience qu'une solution de pentathionate n'est pas optiquement vide. — Probablement on trouve une formation analogue de soufre colloïdal dans le cas de la décomposition de deux autres acides:

1° l'acide hydrosulfureux $H_2S_2O_4$, duquel Debus mentionne sans commentaire qu'il montre la réaction avec l'azotate d'argent ammoniacal (voir aussi Risler—Beunat, „Pogg. Ann." **116**, 470 (1862), qui réciproquement conclut de cette réaction la formation d'acide pentathionique par l'action du zinc sur une solution d'acide sulfureux) et 2° l'acide hyposulfureux, $H_2S_2O_3$; lorsqu'on ajoute de l'acide chlorhydrique à une dissolution diluée de $Na_2S_2O_3$, ce sel se décompose en dégageant un précipité blanc de soufre, qui ne se montre cependant qu'après quelques moments (Voir Holleman, „Ce journal" **14**, 71). J'ai trouvé que quand on ajoute immédiatement de l'azotate d'argent ammoniacal, c'est à dire avant que le précipité de soufre n'ait pu devenir visible, on obtient la couleur brune qui démontre l'état colloïdal du soufre.

Digitized by Google

est le fait que LEWES [1]), SHAW [2]) et DEBUS [3]) ont isolé des cristaux homogènes qui, à l'analyse, avaient exactement la composition de pentathionate.

Amsterdam, Juin 1907.

Laboratoire de l'Université.

---

[1]) „Chem. Soc. Journ." **39**, 68.
[2]) „Chem. Soc. Journ." **43**, 351.
[3]) l. c. pag. 99—104.

Digitized by Google

153

Sur le Nitrodibromobenzène vicinal ($NO_2 : Br : Br = 1 : 2 : 3$) et sur la Nitration de l'Orthodibromobenzène

PAR *M.* A. F. HOLLEMAN,
(*avec le concours de M.* P. C. J. EUWES).

Dans ce Recueil T. 25, 198 j'ai décrit en commun avec M. SLUITER la préparation du corps, mentionné dans le titre de ce mémoire. Il fut obtenu par la bromuration de l'orthonitrobromobenzène. Le point de fusion fut trouvé à 57°. D'autre part, M. SLUITER isola du produit de la nitration de l'orthodibromobenzène, une petite quantité d'un dibromonitrobenzène de ce même point de fusion. Il semblait donc bien établi que le nitro-o-dibromobenzène vicinal a un tel point de fusion et que notre préparation fut pure.

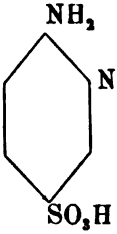
Cependant, M. KÖRNER publia quelques mois plus tard un mémoire (Atti del Accad. dei Lincei Serie 5, Vol. 15, 528) traitant de la même combinaison, qu'il obtint par une voie tout autre, mais aussi par la nitration directe de l'orthodibromobenzène; il donne pour point de fusion de ce corps 84°.

Cette différence m'engagea à soumettre les préparations de M. SLUITER à de nouvelles cristallisations fractionnées. En employant de l'éther de pétrole, je réussis en effet à obtenir des aiguilles fines d'un point de fusion de 85°, qui devaient être identiques avec le corps décrit par M. KÖRNER. M. SLUITER n'avait donc pas continué assez longtemps les cristallisations fractionnées pour en isoler la combinaison désirée dans l'état pur.

Digitized by Google

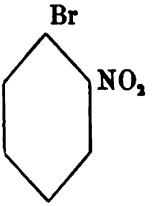
Dans cette situation, il devint nécessaire de reviser aussi la nitration quantitative de l'orthodibromobenzène, parce que la composition de son produit de nitration avait été déduite d'une courbe, construite sur les abaissements du point de solidification du nitro-o-dibromobenzène asymétrique par le prétendu isomère vicinal qui n'était pas la combinaison pure.

La méthode, suivie par M. Sluiter et moi pour préparer le nitro-o-dibromobenzène vicinal, n'ayant donné qu'un petit rendement, et la quantité de ce composé pur se trouvant entre mes mains n'étant que minime, je me décidais à le préparer d'après la méthode décrite par M. Körner l. c. Elle est basée sur la bromuration du sel de barium de l'acide o-nitranilinesulfonique ($NH_2 : NO_2 : SO_3H = 1 : 2 : 4$).

On obtient ainsi l'acide 

dont le groupe sulfonique est éliminé.

En diazotant ensuite le

en présence de bromure cuivreux, le corps désiré 

est obtenu. Cette méthode, décrite très sommairement par son auteur, est fort fastidieuse. J'ai réussi à la modifier de telle façon, que la préparation du nitro-o-dibromobenzène est dès lors chose facile.

Préparation du Nitro-o-dibromobenzène vicinal.

20 gr. d'orthonitraniline sont portés lentement dans 20 cM^3. d'acide sulfurique concentré en triturant soigneusement la

Digitized by Google

masse. On y ajoute ensuite 55 cM³. d'acide sulfurique fumant de 22 % SO_3. Il y a une légère élévation de température. Après une heure la masse est chauffée pendant une ½ heure au bain-marie et ensuite portée lentement à 160°. On prend environ une heure pour atteindre cette température et on la maintient encore une heure à cette hauteur. Après refroidissement, on verse la masse noire et un peu visqueuse dans 1 L. d'eau, et y fait couler très lentement la quantité calculée de brome (soit 1 mol. sur 1 mol. de nitraniline employée) dissoute dans son poids décuple d'acide acétique glacial. Pendant l'introduction du brome on agite la liqueur mécaniquement. Il ne se sépare de la liqueur foncée qu'une très petite quantité de flocons (consistant en dibromonitraniline) d'où l'on filtre. Le filtratum est ensuite évaporé dans le vide sur un bain-marie jusqu'à ce qu'il ne passe plus rien. Le résidu noir est porté à 150° et tenu à cette température pendant 10 minutes. L'excès d'acide sulfurique qui s'y trouve, scinde alors le groupe sulfonique de $C_6H_2NH_2 . NO_2 . Br . SO_3H$ et l'on gagne la bromonitraniline $C_6H_3\underset{1}{NH_2} . \underset{2}{NO_2} . \underset{6}{Br}$ par introduction d'un courant de vapeur dans la masse chaude. Quand il n'y passe plus rien, on évapore de nouveau la liqueur sulfurique dans le vide; le résidu est porté à 150° et ainsi de suite. Après la quatrième répétition de ces opérations la masse est épuisée, du moins ne rend plus la bromonitraniline. On gagne ainsi 60 % de la théorie de ce composé; il a une belle couleur jaune et fond à 74°.

Pour remplacer le groupe NH_2 par le brome, nous avons opéré ainsi : 10.8 gr. de la bromonitraniline sont dissous dans 150 cM³. d'acide glacial; on y ajoute 20 cM³. d'une solution aqueuse d'acide bromhydrique à 80 %. La diazotation se fait par introduction de 7 gr. de nitrite de sodium, dissous dans un peu d'eau, tandis qu'on refroidit dans de la glace. Tout reste en solution. En même temps on prépare une solution de bromure cuivreux en faisant bouillir à un réfrigérant ascendant 6.2 gr. de $CuSO_4 5aq$ + 18 gr.

Digitized by Google

KBr + 40 gr. H_2O + 5.5 gr. H_2SO_4 de 96 % + 10 gr. Cu + 5 cM³. d'acide bromhydrique de 80 % jusqu'à décoloration complète. On y ajoute encore quelques grammes de limaille de cuivre pour ôter le brome libre qui peut se trouver dans la liqueur diazotée et l'on fait couler lentement celle-ci dans la solution bouillante du bromure cuivreux, qui se trouve dans un matras, adapté à un réfrigérant descendant. Quand tout y a coulé, on introduit un courant de vapeur qui entraîne le dibromonitrobenzène $C_6H_3\underset{1}{Br}\underset{2}{Br}\underset{3}{NO_2}$, coloré un peu en jaune par quelque bromonitraniline qui a échappé à la diazotation quoique la quantité de nitrite de sodium fût environ deux fois la théorique. Le rendement en produit brut est environ 75 % de la théorie. On gagne le dibromonitrobenzène tout à fait blanc par des cristallisations dans l'éther de pétrole. Alors, la combinaison a un point de fusion de 84° (en tube capillaire). Son poids spécifique fut trouvé:

à 109°.8.... 1.9764; à 109°.5.... 1.9764 (réduits au vide et corrigés pour la dilatation du verre des picnomètres).

Voici le dosage du brome:

0.1764 gr. donnèrent 0.2350 gr. AgBr
Trouvé: Br 56.74.
Calculé: Br 56.94.

Courbe de fusion des mélanges des nitro-o-dibromobenzènes 1.2.4 *et* 1.2.3 (*atomes de brome sur* 1.2).

M. Euwes a déterminé les points suivants de cette ligne:

% (1, 2, 3).	point de sol.
0	56°.8
4.2	53°.8
8.2	50°.8
13.1	47°.2
15.6	45°.2
24.2	40°.0
36.0	34°.6

Digitized by Google

Nitration quantitative de l'Orthodibromobenzène à 0°.

Cette opération fut exécutée avec un acide nitrique d'un poids spécifique de 1.50 appliqué en une quantité $7^1/_2$ fois plus grande que celle du dibromobenzène. La préparation de M. Sluiter l. c. fut employée. En versant la solution nitrique dans l'eau glacée, la combinaison nitrée se sépara sur le champ comme masse solide. Elle fut lavée jusqu' à disparition de la réaction acide, séchée dans le vide, fondue et filtrée. Son point de solidification fut trouvé à 45°.3 ce qui coïncide avec l'observation de M. Sluiter; mais parce que la courbe de fusion, déterminée avec des matières pures n'est pas identique avec celle de ce savant („Rec." **25**, 200), il en résulte une teneur en dibromonitrobenzène vicinal de 15.6 % au lieu de 18.3. Le poids spécifique de ce produit de nitration fut trouvé à 1.9792 à 111°.0. Parce que le poids spéc. de l'orthodibromo-nitrobenzène (1 . 2 . 4) fut trouvé par M. Euwes à 1.9818 à 111°.0, celui de l'isomère (1 . 2 . 3) à 1.9750 à 111°.0, un mélange, contenant 15.6 % de l'isomère (1 . 2 . 3) doit avoir un poids spéc. de 1.9808 à cette même température, contraction exclue. En effet le p. spéc. d'un tel mélange fut trouvé à 1.9807. Le poids spéc. du produit de la nitration fut donc trouvé sensiblement plus bas. On peut faire la supposition que le produit de la nitration contient encore une petite quantité de dibromobenzène qui a échappé à la nitration. Cependant, en portant de nouveau ce produit dans de l'acide nitrique p. sp. 1.50 à 0° et pendant 5 minutes, son poids spéc. restait inaltéré; on trouva 1.9793 au lieu de 1.9792. D'autre part, un mélange contenant 2.7 % d'orthodibromobenzène, 8.5% d'o-dibromonitrobenzène (1 . 2 . 3) et pour le reste se composant d'o-dibromonitrobenzène (1 . 2 . 4), soumis à la même opération, montrait après un point de solidification de 50°.4, ce qui correspond à une teneur de 8.7 % de l'isomère vicinal, en supposant que tout l'orthodibromobenzène fut nitré. Cette supposition se montra exacte par la déter-

Digitized by Google

mination du p. sp. qui fut trouvé à 1.9810 à 111°.0, tandis qu'on calcule pour un mélange de 8.7 % vicinal + 91.3 % asymétrique 1.9812. On voit donc, qu'une petite quantité d'orthodibromobenzène, mêlée avec ses produits de nitration, est intégralement nitrée par un nouveau traitement avec de l'acide nitrique de la manière décrite. Un mélange de 7.6 % de l'isomère vicinal et 92.4 % d'asymétrique, montrait avant et après un traitement avec l'acide nitrique de p. sp. 1.50 à 0° pendant 5 minutes un point de sol. de 51°.2 et un poids spéc. de 1.9813, ce qui prouve que pendant cette opération ni l'un ni l'autre isomère n'est converti en une combinaison dinitrée.

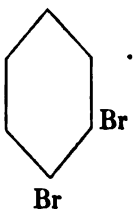
La différence de 0.0015 en poids spéc. du produit de la nitration et d'un mélange artificiel du même point de sol. ne put donc pas être mise sur le compte de la présence de dibromobenzène inaltéré dans celui-là. Il fallut admettre la présence de quelque matière étrangère. Elle pouvait être de nature basique, parce que l'orthodibromobenzène fut préparé de l'o-bromo-aniline, ou de nature phénolique quand le traitement du dibromobenzène avec l'acide nitrique fut accompagné d'une oxydation. En effet, le produit de nitration était plus jaune que les deux isomères à l'état de pureté. Or, la présence de corps basiques était exclue parce que le dibromobenzène avait été traité pendant quelques heures avec de l'acide chlorhydrique. Restait donc la possibilité de la présence de corps phénoliques. Il se montrait en effet, qu'en triturant le produit de la nitration avec une lessive diluée de soude caustique, celle-ci se colorait en jaune. Mais la quantité extraite dut avoir été minime, car après lavage, séchage etc. le produit de nitration avait un point de sol. de 45°.6 et un poids spéc. de 1.9790; toutes les deux constantes étaient donc restées pratiquement inaltérées.

Dans cette situation il fallait bien supposer que l'orthodibromobenzène employé contenait encore quelque impureté, peut-être une trace de monobromobenzène, quoique la

Digitized by Google

préparation fut fractionnée quelques fois dans le vide, d'abord par M. Sluiter, puis encore par M. Euwes et que l'analyse du premier montrait la teneur en brome calculée.

Je résolus donc de préparer encore une fois l'orthodibromobenzène, mais d'une manière toute différente et de le comparer avec la préparation de M. Sluiter. Je choisis la méthode décrite par M. Körner dans les Atti de la r. Accad. dei Lincei V série, vol. III, 1°. semestre (1894) p. 157. D'après elle, la métabromo-aniline fut acétylée, puis bromée, d'où résulte le composé



. Ensuite le groupe acétyle est éloigné et enfin le groupe NH_2 éliminé par diazotation. Pour cette dernière opération M. Euwes a suivi la voie décrite dans ce „Rec." 23, 365. Ainsi fut obtenu un orthodibromobenzène d'un point de solidification de + 5°.6 et d'un poids spéc. à 11°.0 de 1.9940 (corrigé pour le vide et pour la dilatation du verre). Le point d'ébullition fut trouvé à 104° press. bar. de 15 m.m. Les constantes de la préparation de M. Sluiter furent: point de sol. + 5°.6 (déterminé par M. Euwes avec le même thermomètre qui fut employé pour sa préparation), poids spéc. 1.996 à 11°.0, point d'ébull. 110° à 16 m.M. de press. bar. La préparation de M. Euwes était parfaitement incolore, tandis que celle de M. Sluiter avait une couleur vert jaune qui n'en fut pas enlevée ni par traitement avec des acides, ou des alkalis, ni par distillation dans le vide.

Cet orthodibromobenzène fut nitré de la même façon que l'autre. Le point de solidification du produit nitré fut trouvé à 44°.9, ce qui correspond avec une teneur en vicinal de 16.1%. Avec une telle teneur correspond un poids spéc. de 1.9807 à 111.°0, tandis que fut trouvé 1.9817.

Digitized by Google

Encore ici le produit nitré était plus jaune que les deux composants à l'état pur.

En le mélangeant avec du vicinal jusqu'à ce que la teneur en fut 24.2 %, on trouva pour point de sol. initial 39.°0, pour point de sol. final 29.°7. Un mélange artificiel de 24.2 % de vicinal et 75.8 d'asymétrique avait les mêmes points à 40.°0 et à 30.°5. Il faut cependant observer que le produit de nitration avait été fondu plusieurs fois auparavant et qu'il était devenu par là plus jaune, ce qui explique peut-être la légère différence entre ces deux séries d'observations. La seconde préparation de l'orthodibromobenzène a donc donné dans sa nitration un produit qui s'approche sensiblement plus d'un mélange de vicinal et d'asymétrique purs, que l'orthodibromobenzène de M. Sluiter. Cependant, il faut observer que le rapprochement entre les poids spéc. du produit de nitration et d'un mélange des deux isomères, ayant le même point de sol., n'est pas si grande que d'ordinaire dans des recherches de ce genre. Toutefois, l'ensemble des recherches décrites ici, me semble prouver que la composition du produit de la nitration de l'orthodibromo benzène, est en chiffres ronds 16 % de l'isomère vicinal et 84 % de l'isomère asymétrique.

Le produit de la nitration, aussi bien que des mélanges artificiels des deux isomères, montre encore une particularité digne d'être mentionnée. Il est pratiquement impossible d'en isoler l'isomère vicinal en une quantité approximativement aussi grande qu'il s'y trouve. Nous avons employé une série de dissolvants et avons poursuivi les cristallisations fractionnées pendant plusieurs semaines sans réussir à isoler plus que quelques cristaux de l'isomère vicinal pur. M. Körner semble avoir eu la même difficulté. M. Euwes se propose d'étudier ce point encore plus en détail pour savoir si la cause de ce phénomène doit être trouvée dans la formation de cristaux mixtes ou de combinaisons entre les isomères.

Digitized by Google

RÉSUMÉ.

1. Le point de fusion de l'orthodibromobenzène est à $+5°.6$; celui de l'orthodibromo-nitrobenzène vicinal ($Br : Br : NO_2 = 1 : 2 : 3$) à 84—85°.
2. Une méthode pratique pour préparer ce dernier corps en quantités considérables est élaborée.
3. La nitration quantitative de l'orthodibromobenzène à 0°, avec un acide nitrique p. sp. 1.50 en quantité $7^1/_2$ fois celle du corps à nitrer a été exécutée de nouveau et a fourni pour résultat qu'il se forme 16 % de l'isomère vicinal sur 84 % de l'isomère asymétrique.
4. La séparation approximativement quantitative de ces deux isomères par cristallisation fractionnée est pratiquement impossible.

Amsterdam, Novembre 1907.

Lab. de Chimie organique de l'Université.

Digitized by Google

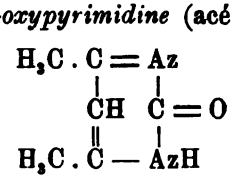
La condensation des β-dicétones avec l'urée,

PAR M. T. DE HAAN.

I Acétylacétone

L'action de l'acétylacétone avec l'urée a été étudiée par M. EVANS [1]) et M. M. COMBES [2]). Leurs recherches ont fait connaître une combinaison $C_6H_8Az_2O$, nommée acétylacétone-urée, mais que je désignerai par le nom de diméthyloxypyrimidine, elle se forme par la réaction de quantités équimoléculaires, et une autre $C_7H_{12}Az_4O_2$, nommée par M. EVANS diurimidoacétylacétone, formée d'une molécule de la dicétone avec deux molécules d'urée.

1°. 4 . 6-*diméthyl*-2-*oxypyrimidine* (acétylacétone-urée)



J'ai préparé ce corps selon la méthode de M. EVANS, en ajoutant 3 c.c. d'acide sulfurique concentré par gramme d'acétylacétone à une solution alcoolique de ce dernier corps et la quantité moléculaire d'urée. Après quelques heures généralement, bien qu'il fût parfois nécessaire d'introduire un cristal d'une préparation antérieure pour faire commen-

[1]) „J. pr. Ch." [2], **46**, p. 352; **48**, p. 489.
[2]) „Bull", [3], **7**, p. 790.

Digitized by Google

cer la cristallisation, de beaux cristaux se déposent, que j'ai recristallisés dans l'eau, où ils sont fort solubles. Probablement ils appartiennent au système rhombique. L'analyse fut d'accord avec les résultats de M. Evans:

0.5094 gr. donnèrent 0.5367 gr. $BaSO_4$ indiquant 44.26 % H_2SO_4.
Calculé pour $C_6H_8OAz_2 . H_2SO_4$: 44.13 %.

Après avoir enlevé l'acide à une solution aqueuse de ce sulfate en ajoutant du carbonate de barium, on obtient, après filtration, un liquide incolore, qu'on évapore au bain-marie jusqu'à ce qu'on voie apparaître une couleur jaune. La solution refroidie dépose des cristaux peu colorés et par recristallisation dans l'eau on peut obtenir la diméthyloxypyrimidine à peu près incolore.

Par évaporation continuée la couleur de la solution devient plus prononcée et par refroidissement celle-ci dépose des cristaux jaunes. Le chauffage d'une solution aqueuse du corps incolore cause le même phénomène, et aussi à la température ordinaire une solution incolore prend cette couleur à la longue. J'ai observé que la lumière accélère la coloration. D'abord je supposais que la couleur était causée par quelque impureté formée par une décomposition, que le corps subirait en solution aqueuse, quoique je ne réussisse pas à obtenir des cristaux incolores par recristallisation du corps jaune dans l'eau ou dans l'alcool. Les cristaux jaunes et blancs ne diffèrent guère que par la couleur. Tous les deux ils contiennent deux molécules d'eau [1]) et leur point de fusion est 197° après avoir perdu cette eau de cristallisation entre 90° et 120°. Quant aux propriétés cristallographiques, voici les renseignements que je dois à M. F. M. Jaeger. J'aime à lui exprimer en même temps mes bien vifs remerciements. Il m'écrit que les deux espèces de cristaux sont tout à fait identiques.

[1]) M. le docteur Gerlings, qui avait commencé autrefois ces recherches dans ce laboratoire, a aussi constaté la présence des 2 molécules d'eau qui a échappée à M. Evans.

Digitized by Google

La cause de la couleur est un corps rouge qui s'est partagé fort régulièrement dans le cristal, et qui est cause que celui-ci devient fort dichroïtique: pour les vibrations // à l'axe c un cristal jaune est tout à fait incolore, pour celles ⊥ à l'axe c d'un jaune intense.

Les cristaux jaunes et incolores sont tous les deux monoclinique-prismatiques, les premiers mieux développés. La figure 1 les représente.

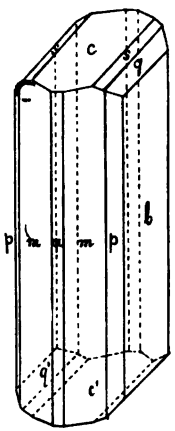


Fig. 1.
4, 6-diméthyl-2-oxypyrimidine.

$$a : b : c = 0.6815 : 1 : 1.0142$$
$$\beta = 78°51'$$

Les formes $b = \{010\}$ et $m = \{110\}$ sont le plus souvent aussi bien développées, ou b un peu plus large.

$a = \{100\}$ et $p = \{130\}$ étroites, a manque fréquemment.

$c = \{001\}$ bien développée, souvent le seul plan terminal.

$q = \{011\}$ et $s = \{012\}$ où s est plus étroite que q.

$n = \{09.10\}$ fort étroite.

Valeurs des angles.	Mesurées.	Calculées.
$m : b = (110) : (010) =$	* 56°14′	—
$m : c = (110) : (001) =$	* 80°45′	—
$b : q = (010) : (011) =$	* 45°8½′	—
$s : q = (012) : (011) =$	18°30½′	18°24½′
$q : m = (011) : (\bar{1}10) =$	73°57′	73°51¼′
$s : c = (012) : (001) =$	26°18′	26°27′
$s : m = (012) : (\bar{1}10) =$	84°11′	84°3′
$m : n = (110) : (09.10) =$	60°10′	60°26′
$m : s = (110) : (012) =$	66°35′	66°57′
$m : m = (110) : (1\bar{1}0) =$	67°32′	67°32′
$m : p = (110) : (130) =$	30°32′	30°10′
$p : b = (130) : (010) =$	25°56′	26°4′
$m : a = (110) : (100) =$	33°46′	33°46′
$a : c = (100) : (001) =$	78°51′	78°51′
$s : b = (012) : (010) =$	63°20½′	63°33′

Digitized by Google

Ils présentent un clivage parallèle à $s = \{001\}$.

L'angle d'extinction à $\{010\}$ est à peu près perpendiculaire à la direction de l'axe c. Poids spéc. = 1.291 à 15° C, le volume équivalent = 123.93.

Paramètres topiques $\chi : \psi : \omega = 3.8676 : 5.6748 : 5.7555$.

La figure des cristaux jaunes est prismatique, raccourcie d'après l'axe vertical, les plus grandes différences des valeurs angulaires avec celles des cristaux incolores se trouvent dans la zône de la diagonale ortho.

P. ex. (110) : (010)	pour les crist. incolores	* 56°14′,	pour les crist. jaunes 56°15′.
(110) : (001)	» » » »	* 80°45′,	» » » » 80°46′.
(010) : (012)	» » » »	63°33′,	» » » » 64°3′.

M. Jaeger a fait aussi des déterminations réfractométriques. Dans une section parallèle à $\{010\}$ les indices de réfraction pour la lumière du sodium sont:

des cristaux jaunes $n_1 = 1.6352$ et $n_1^1 = 1.6208$
» » » $n_2 = 1.6501$ et $n_2^1 = 1.6374$
des cristaux incolores $n_1 = 1.6351$ et $n_1^1 = 1.6207$
» » » $n_1 = 1.6497$ et $n_2^1 = 1.6362$.

Les différences (excentricités) sont:

$n_1 - n_1^1 = 0.0144$ $\quad$ $n_1 - n_1^1 = 0.0144$
$n_2 - n_2^1 = 0.0127$ $\quad$ $n_2 - n_2^1 = 0.0135$.

Les constantes optiques sont à peu près identiques.

Dans une section de l'ellipsoïde, parallèle à $\{001\}$ furent trouvés

$n_1 = 1.6174$ $\quad$ $n_1^1 = 1.4431$ $\quad$ $n_1 - n_1^1 = 0.1743$.
$n_2 = 1.6352$ $\quad$ $n_2^1 = 1.4533$ $\quad$ $n_2 - n_2^1 = 0.1819$.

Plusieurs observations m'ont conduit à l'opinion, que le corps qui est la cause de la couleur, mais qui n'a pas d'influence considérable sur les autres propriétés optiques, a la même composition centésimale que celui qui forme les cristaux blancs.

Les cristaux jaunes donnèrent les résultats suivants par l'analyse:

Digitized by Google

0.2147 gr. donnèrent 0.3516 gr. CO_2 et 0.1433 gr. H_2O.
0.1492 gr. donnèrent à 18° et 758.2 m.m. 22.8 c.c. d'azote.
Trouvé: 44.66 % C, 7.48 % H, 17.61 % Az.
Calculé: 44.95 % C, 7.55 % H, 17.53 % Az pour $C_6H_8OAz_2 . 2$ aq.

Ils ne perdent pas facilement l'eau de cristallisation: pour en éloigner la dernière trace il faut sécher à 120°; évidemment M. Evans n'a pas analysé le corps complètement anhydre [1]). Après avoir séché à 120°, où 0.5222 gr. perdirent 0.1178 gr. c.-à-d. 22.56 %, calculé pour 2 molécules 22.50 %,

0.1485 gr. donnèrent à 19° et 760.8 m.m. 29.0 c c. d'azote.
Trouvé: 22.48 %.
Calculé: 22.62 % pour $C_6H_8OAz_2$.

J'ai déterminé le poids moléculaire selon la méthode de Landsberger en solution alcoolique: 0.3401 gr. (séché à 120°) donnèrent une élévation de 0°.32 du point d'ébullition de 10.035 gr. d'alcool, et 0.3540 gr. une élévation de 0°.255 dans 12 gr. d'alcool, donc trouvé 121.8 et 133, calculé 124.

Avec les cristaux incolores les résultats ont été tout à fait semblables. On les prépare plus facilement de la manière suivante, en ajoutant une molécule d'acétylacétone, à une solution aqueuse d'une molécule d'urée. D'abord il se forme un mélange de deux corps, dont je vais parler plus loin.

Après la disparition de la couche surnageante d'acétylacétone il ne se dépose plus de corps solide pendant quelques jours, mais ensuite on voit apparaître de beaux cristaux incolores de diméthyloxypyrimidine.

Puisque le liquide est sirupeux il vaut mieux ensemencer quelques cristaux pour faire commencer la cristallisation. A cause de la coloration plus rapide à la lumière il faut mettre les solutions à l'obscurité pendant la réaction.

---

[1]) „J. pr. Ch." 48, p. 497.

Digitized by Google

Après recristallisation dans l'alcool les cristaux blancs préparés de cette manière donnèrent les résultats suivants:

0.2185 gr. donnèrent 0.3584 gr. CO_2 et 0.1514 gr. H_2O.
0.1494 gr. donnèrent à 19° et 756.2 m.m. 23 c.c. d'azote.
Trouvé: 44.74 % C, 7.77 % H, 17.62 % Az.
Calculé: 44.95 % C, 7.55 % H, 17.53 % Az.

1.3794 gr. perdirent à 120°, 0.3124 gr. d'eau, trouvé 22.65 %, calculé 22.50 %. Après la déssiccation à cette température la solution aqueuse ne fut plus incolore. Pour la détermination du poids moléculaire j'ai pris une quantité de diméthyloxypyrimidine, qui avait été gardée longtemps sur l'acide sulfurique.

0.3484 gr. élevèrent le point d'ébullition de 12.4 gr. d'alcool de 0°.285 (méthode de Landsberger) d'où l'on trouve le poids mol. = 123.3.

La diméthyloxypyrimidine forme en solution aqueuse par addition de potasse caustique des aiguilles blanches de $C_6H_7Az_2OK$. aq. Puisque l'acide carbonique décompose ce corps, de sorte que la solution exposée à l'air dépose la diméthyloxypyrimidine elle-même, on fait évaporer dans un déssiccateur.

0.4812 gr. perdirent à 100° lentement 0.0478 gr. d'eau ou 9.93 %, calculé 9.99 % et donnèrent 0.2319 gr. de K_2SO_4; donc le corps contient 21.64 % K, calculé 21.71 % ce qui prouve la composition indiquée.

Si l'on ajoute de l'alcali à une solution aqueuse de diméthyloxypyrimidine jaune on voit disparaître peu à peu la couleur. Par évaporation on obtient les aiguilles blanches de $C_6H_7OAz_2K$. aq., qui perdent l'eau lentement à 100° (0.0688 gr. par 0.6820 gr. ou 10.09 %, calculé 9.99 %).

0.7216 gr donnèrent 0.3449 gr. K_2SO_4.
0.2086 gr. donnèrent à 17° et 763.3 m.m. 28 c.c. d'azote.
Trouvé: 21.46 % K et 15.65 % Az.
Calculé: 21.71 % K et 15.57 % Az pour $C_6H_7OAz_2K$. aq.

Evans a déjà décrit le sel d'argent de diméthyloxypyrimidine, que j'ai préparé moi aussi en ajoutant la quantité

Digitized by Google

calculée de nitrate d'argent à une solution aqueuse de diméthyloxypyrimidine. Il se forma immédiatement un dépot blanc qui se coagule à la suite de l'addition d'ammoniaque. Après filtration je l'ai lavé jusqu'à ce que la réaction alcaline ait disparu. L'alcali caustique ne décompose pas ce corps.

Après déssiccation à 100° je trouvai la composition $C_6H_7OAz_2Ag$. aq. Je ne réussis pas à éloigner l'eau de cristallisation à une température plus élevée: une décomposition a lieu alors.

En traitant le sel de potassium, séché à 100° avec de l'iodure de méthyle en solution alcoolique j'essayai de définir la place de l'atome métallique. Bientôt une couleur rouge se manifesta dont je n'ai pas trouvé la cause, je ne réussis pas à définir la composition du corps cristallin que j'obtins en ajoutant de l'éther à la solution alcoolique.

D'accord avec M. Gerlings, j'ai constaté l'existence d'une combinaison de diméthyloxypyrimidine avec une molécule d'acide nitrique. Pour en obtenir des cristaux incolores il faut ajouter de l'acide nitrique dilué à une solution froide de diméthyloxypyrimidine et évaporer à l'air. Cependant on remarque après un certain temps que les cristaux qui se forment, prennent une couleur rougeâtre. Par l'influence de la chaleur la couleur se déclare bien vite et une solution rouge dépose des cristaux rouges fort mal développés, que l'on obtient aussi en ajoutant de l'acide nitrique à une solution jaune de diméthyloxypyrimidine.

Je ne réussis pas à enlever la couleur par du charbon, mais elle disparaît si l'on ajoute du nitrate d'argent et de l'ammoniaque et diminue par de l'alcali.

Une solution incolore de diméthyloxypyrimidine rougit par un chauffage avec l'acide acétique, mais elle n'est pas changée par l'acide sulfurique; au contraire, une solution de diméthyloxypyrimidine jaune perd cette couleur peu à peu et la couleur d'une solution de nitrate de diméthyloxypyrimidine rouge diminue si l'on ajoute de l'acide sulfurique.

Digitized by Google

Le nitrate de diméthyloxypyrimidine se décompose à 245°, où une explosion a lieu.

Du corps incolore 0.1756 gr. donnèrent 0.2478 gr. CO_2 et 0.0824 gr. H_2O
0.1546 gr. donnèrent à 21° et 773.8 m.m. 30.1c.c. d'azote.
Trouvé: 38.49 % C, 5.26 % H, 22.58 % Az,
calculé: 38.46 % C, 4.85 % H, 22.50 % Az pour $C_6H_8Az_2O . HAzO_3$.

M. Jaeger en a examiné les cristaux et en décrit la forme comme triclinique-pinacoïdale dont:

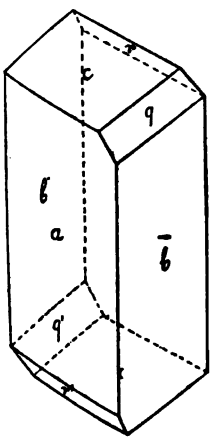


Fig. 2.
nitrate de 4.6-diméthyl-2-oxypyrimidine.

$a : b : c = 0.9323 : 1 : 0.9951$

$A = 112°12\frac{1}{2}'$ $\alpha = 112°45\frac{1}{3}'$

$B = 90°33'$ $\beta = 95°4\frac{2}{3}'$

$C = 79°11\frac{1}{2}'$ $\gamma = 78°5'$

Formes observées:

$a = \{100\}$ la plus développée.

$b = \{010\}$ et $c = \{001\}$ fort luisantes et grandes.

$q = \{011\}$ et $r = \{\bar{1}01\}$ fort luisantes et assez étroites.

Plan de clivage parfait parallèle à $\{100\}$.

De plus, les cristaux sont bien à cliver d'après $\{010\}$, sensiblement d'après $\{\bar{1}01\}$.

Les angles sont.	Trouvés.	Calculés.
$a : b = (100) : (0\bar{1}0) =$	* 79°11½'	—
$a : c = (100) : (001) =$	* 67°47½'	—
$b : c = (0\bar{1}0) : (001) =$	* 89°27'	—
$b : q = (0\bar{1}0) : (0\bar{1}\bar{1}) =$	* 44°54'	—
$a : r = (\bar{1}00) : (\bar{1}01) =$	* 55°51'	—
$c : q = (001) : (011) =$	45°39'	45°39'
$r : c = (\bar{1}01) : (001) =$	56°21½'	56°21½'
$r : q = (\bar{1}01) : (011) =$	58°58'	58°41'.

L'extinction sur $\{100\}$ est à peu près orientée, sur $\{010\}$ l'angle d'extinction avec l'axe c est égal à 20° environ.

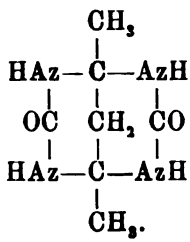
L'analyse du nitrate rouge donna les résultats suivants: 0.1597 gr. donnèrent à 22° et 762.5 m.m. 31.6 c.c. d'azote ou 22.49 % Az et 0.3095 donnèrent 0.6184 gr. de

Digitized by Google

nitrate de „nitron" [1]), et contient donc 33.57 % $HAzO_3$, calculé 33.68 %.

La couleur n'a pas d'influence sur la composition.

2°. 2 . 4 *diuréinopentane.*



En répétant l'expérience de M. M. Combes, c.-à-d. le chauffage de l'acétylacétone avec de l'urée au bain-marie, je constatai qu'une petite quantité d'un corps, insoluble dans l'alcool et qui se décompose à 290°, s'était formée.

On obtient un meilleur rendement de cette combinaison si la réaction a lieu à la température ordinaire, en solution aqueuse, surtout avec un surplus d'urée, ce qui a été trouvé par M. Gerlings. En même temps que ce corps insoluble, le 2.4-diuréinopentane, la combinaison qui a été nommée diurimido-acétylacetone se dépose; la quantité en devient de plus en plus considérable à mesure que la réaction a duré plus longtemps. Un mélange des deux corps se forme aussi si la réaction a lieu dans l'alcool absolu, mais alors la quantité de la diuréine est toujours insignifiante.

La réaction semble plus lente dans ce dissolvant. Après avoir fait bouillir le produit de la réaction avec de l'alcool pour éloigner la diurimido-acétylacétone, on purifie le diuréinopentane par recristallisation dans l'eau.

La solubilité dans l'eau à 100° est environ de 1.5 gr. par litre. Le corps se dépose en paillettes luisantes pourvu qu'on ait soin que la solution ne soit pas saturée à chaud, car alors on obtient une poudre anhydre et amorphe.

---

[1]) Busch, „Ber. d. D. ch. G." 38, p. 861.

Digitized by Google

Les cristaux contiennent 4 molécules d'eau qu'ils perdent à l'air: 0.5607 gr. perdirent 0.157 gr. ou 28.00 %, calculé pour 4 mol. d'eau sur $C_7H_{12}Az_4O_2$ 28.11 %, J'en ai fait l'analyse après les avoir séchés à 100°.

0.1925 gr. donnèrent 0.3198 gr. CO_2 et 0.1135 gr. H_2O,
0.0851 gr. donnèrent à 24°5 et 771 m.m. 23.0 c.c. d'azote.
Trouvé: 45.31 % C, 6.61 % H, 30.69 % Az.
Calculé: 45.59 % C, 6.56 % H, 30.48 % Az.

Le poids moléculaire fut déterminé dans l'acide acétique où la solubilité est de 0.3 gr. par 25 gr. d'acide bouillant. J'ai fait usage d'un appareil de Beckmann à manteau à vapeur, avec 26.15 gr. d'acide.

0.0668 gr. de diuréinopentane élevèrent le point d'ébullition de 0°.035.
0.1592 gr. » » » » de 0°.082.
0.2699 gr. » » » » de 0°.140.

Donc le poids moléculaire fut trouvé à 184.6, 187.8 et 186.5.

Par une seconde détermination en 20.1 gr. d'acide je trouvai que

0.0926 gr. élevèrent le point d'ébullition de 0°.062.
0.1706 gr. » » » de 0°.117.
0.2649 gr. » » » de 0°.182.

Poids mol. 188, 183.5 et 183.2 calculé 184.3.

La réaction de l'acide nitrique réel est fort remarquable: le corps s'y dissout sans dégagement de gaz et si l'on verse le liquide dans l'eau la diuréine se dépose puisque

0.1855 gr. donnèrent 0.3089 gr. CO_2 et 0.1102 gr. H_2O, indiquant 45.42 % C et 6.66 % H.

J'ai réussi à éloigner l'acide nitrique par un courant d'air sec; bientôt des cristaux blancs se sont formés. Je les ai lavé avec de l'éther absolu et je les ai mis dans un déssiccateur sur l'alcali caustique jusqu'à ce que l'odeur de l'acide eût disparu. La composition des cristaux est $C_7H_{12}Az_4O_2 . 2 HAzO_3$ comme le prouve l'analyse:

Digitized by Google

0.1980 gr. donnèrent 0.1982 gr. CO_2 et 0.0811 gr. H_2O.
0.1295 gr. donnèrent à 13°.5 et 767.6 m.m. 29.6 c.c. d'azote.
Trouvé: 27.30 % C, 4.59 % H, 27.23 % Az.
Calculé: 27.07 % C, 4.55 % H, 27.14 % Az.

J'ai analysé encore une autre préparation pour prouver que ces résultats n'étaient pas accidentels: il était possible que tout l'acide nitrique fût perdu par un séjour plus long sur l'alcali.

Alors 0.2619 gr. donnèrent 0.2597 gr. CO_2 et 0.1090 gr. H_2O, d'où résulte 27.04 % C et 4.66 % H.

Le diuréinopentane se décompose par l'acide nitrique dilué bouillant. D'abord des cristaux de nitrate d'urée se déposent, puis des cristaux qui se colorent par recristallisation dans l'eau et qui par l'explosion à 245° ont été identifiés avec le nitrate de diméthyloxypyrimidine.

Une décomposition analogue a lieu par l'action continuée de l'acide nitrique réel: on observe un dégagement de gaz et après quelques heures rien ne se sépare si l'on verse le liquide dans l'eau.

La décomposition de 79.4 m.gr. de la diuréine donna à 18° et 767.7 m.m. 17.4 c.c. de gaz (ou 16.5 c c. à 0° et 760 m.m.) calculé en supposant qu'une molécule de diuréine donne 1 mol. de Az_2O et de CO_2: 19.2 c.c. L'alcali caustique humide enlève 3.7 c.c.: c'est la quantité de CO_2 et l'eau en dissout 3.8 c.c. de Az_2O.

Le gaz dégagé se compose de quantités égales d'acide carbonique et de protoxyde d'azote, mais la méthode n'est pas exacte puis qu'on ne peut chasser l'air de l'appareil ainsi qu'on le fait si le corps se décompose immédiatement par l'acide, en introduisant d'avance une quantité arbitraire.

Ayant éloigné l'acide nitrique du liquide, obtenu après le dégagement des gaz, soit par évaporation au bain-marie, soit par un courant d'air, on obtient un corps blanc qui se colore par recristallisation dans l'eau et qui se fait connaître par l'explosion à 245° et par l'analyse comme le nitrate de diméthyloxypyrimidine.

Digitized by Google

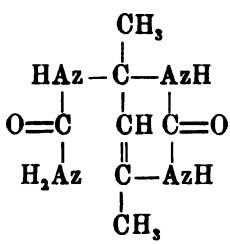
0.1508 gr. donnèrent à 19° et 764.1 m.m. 29.4 c.c. d'azote ou 22.54 %, calculé 22.50 % pour $C_6H_8OAz_2 . HAzO_3$.

Les propriétés du diuréinopentane lui désignent une structure analogue à celle du glycolurile et du diméthylglycolurile: comme ceux-ci il supporte une température élevée avant de se décomposer, il est peu soluble dans l'eau et se dissout dans l'acide nitrique réel sans dégagement de gaz.

Tandis que le glycolurile forme facilement le dinitroglycolurile [1]) et qu'une combinaison analogue a été obtenue, quoiqu'avec difficulté, de la diméthylacétylènediuréine [2]) je n'ai pas réussi avec la nitration de la diuréine qui se dérive de l'acétylacétone.

La formation transitoire d'un dérivé nitré peut être la cause de la décomposition par l'acide, qui a lieu à la longue.

3°. 4. 6-*diméthyl-2-oxypyrimidine-urée* (diurimidoacétylacétone).



Il n'est pas possible d'expliquer les propriétés du corps qui se forme en même temps que la diuréine par la réaction de l'acétylacétone et l'urée en solution aqueuse, par la structure que lui attribua M. Evans: aussi je ferai usage d'un nom nouveau: diméthyloxypyrimidine-urée.

On en obtient des cristaux blancs si l'on a soin d'exclure la lumière pendant la réaction. Puisque M. M. Combes ont distingué cette combinaison de l'urée par la différence des propriétés optiques, il est évident qu'ils l'ont eue sous la main en forme incolore.

---

[1]) Franchimont et Klobbie, ce „Recueil" 7, p. p. 18 et 246.

[2]) Ce „Recueil" 7, p. 251.

Digitized by Google

M. Evans dit qu'elle est semblable à l'acétylacétone-urée, d'où l'on peut conclure qu'il l'a obtenue colorée en jaune. Il est remarquable que la condensation de la dicétone et de l'urée semble commencer toujours par la formation des corps où deux molécules d'urée ont réagi, même au cas que moins d'une molécule est présente, aussi bien dans l'alcool que dans l'eau. En solution alcoolique on n'obtient après quelque temps que de beaux cristaux de diméthyl-oxypyrimidine-urée; en solution aqueuse ils sont beaucoup plus grands mais toujours mélangés de la diuréine de sorte qu'il est nécessaire d'employer la méthode de séparation par l'alcool que j'ai indiquée.

Par refroidissement de la solution alcoolique le corps se dépose en cristaux carrés qui surnagent à la surface du liquide et puis s'enfoncent. Il se fond à 197°—198° en dégageant des gaz. Je trouvais qu'il contenait une molécule d'eau, qu'il perd à 100°.

0.9158 gr. perdirent à cette température 0.0815 gr. ou 8.90 %, calculé 8.91 %.

0.1922 gr. donnèrent 0.2954 gr. CO_2 et 0.1130 gr. H_2O.
0.1321 gr. donnèrent à 13° et 763 m.m. 30.7 c.c. d'azote.
Trouvé: 41.92 % C, 6.59 % H, 27.58 % Az.
Calculé: 41.53 % C, 6.97 % H, 27.76 % Az pour $C_7H_{12}Az_4O_2$.aq.

J'ai analysé aussi une préparation séchée:

0.1866 gr. donnèrent 0.3100 gr. CO_2 et 0.1065 gr. H_2O.
Trouvé: 45.31 % C et 6.4 % H.
Calculé: 45.59 % C et 6.56 % H pour $C_7H_{12}Az_4O_2$

Si l'on introduit de la diméthyloxypyrimidine-urée anhydre dans l'acide nitrique réel on remarque un violent dégagement de gaz, dont on peut mesurer exactement le volume formé par décomposition d'une quantité connue si l'on a eu soin de saturer l'acide de ces gaz et de chasser l'air de l'appareil, en y introduisant d'abord une quantité quelconque.

Je trouvai que 90.6 m.gr. donnèrent à 18°.5 et 764.4 m.m.

Digitized by Google

20.5 c.c. de gaz ou 19.31 c.c. à 0° et 760 m.m., calculé 21.9 c.c. en supposant la décomposition d'une molécule d'urée.

L'alcali en absorbe 6.1 c.c., puis l'eau en dissout 6 c.c. Il s'en suit que des volumes égaux de CO_2 et de Az_2O se sont formés.

Par évaporation du liquide on obtient par recristallisation du résidu dans l'eau des cristaux du nitrate de diméthyloxypyrimidine, comme le prouve l'explosion à 245°.

Le poids moléculaire déterminé dans l'alcool absolu suivant la méthode de Landsberger n'était que la moitié du chiffre que j'attendais selon l'analyse.

0.4973 gr. élevèrent le point d'ébullition de 11.35 gr. d'alcool de 78°.665 à 79°.200, d'où il suit que le poids mol. serait 94.2, calculé 184.3.

De même 0.3295 gr. élevèrent le point d'ébullition de 8.87 gr. de 78°.08 à 78°.54 donc poids mol. = 92.9.

Ce phénomène n'est pas explicable par la structure acceptée par M. Evans à moins qu'on n'admette que l'une des molécules d'urée prend part à la formation d'un noyau pyrimidique par la simple action de la solution. Donc on peut supposer que la combinaison se dédouble en solution en urée et diméthyloxypyrimidine, dont la dernière a le poids mol. normal dans l'alcool comme je l'ai indiqué. J'ai constaté que le même cas se présente avec l'urée: 0.2674 gr. élevèrent le point d'ébullition de 10.2 gr. d'alcool de 78°.665 à 79°.170: poids mol. trouvé 58.5, calculé 60.

Une solution de diméthyloxypyrimidine et d'urée en quantités moléculaires devrait alors déposer la diméthyloxypyrimidine-urée. C'est ce que j'ai eu l'occasion de constater: ayant dissous les deux corps dans l'alcool, j'ai obtenu par refroidissement les cristaux carrés de la dernière combinaison, qui se décomposent à 197° et dont 0.1000 gr. après recristallisation dans l'alcool donnèrent à 20° et 772.6 m.m. 24 c.c. d'azote ou 27.93 %, calculé pour $C_7H_{12}Az_4O_2$. aq. 27.76 % Az.

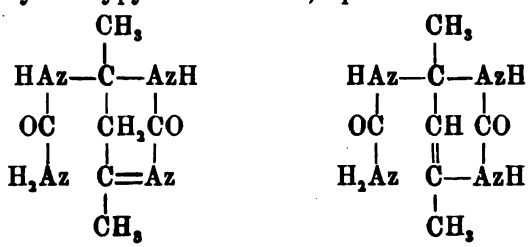
Tandis qu'elle peut-être recristallisée sans décomposition

Digitized by Google

dans l'alcool, une solution aqueuse dépose d'abord des cristaux de diméthyloxypyrimidine, puis de diméthyloxypyrimidine-urée et enfin d'urée.

Par l'une et l'autre de ces transformations le corps résultant est obtenu aussi bien incolore que celui dont on l'a préparé. En faisant réagir l'acétylacétone avec la diméthyloxypyrimidine-urée en solution aqueuse on obtient aussi des cristaux de diméthyloxypyrimidine.

Parce qu'il n'est pas acceptable que le noyau pyrimidique s'ouvre pour former la combinaison avec l'urée il est à supposer que la structure annulaire existe dans la diurimidoacétylacétone de M. Evans que j'indique par le nom de 4 . 6-diméthyl-2-oxypyrimidine-urée, qui n'exclut ni les formules



ni les formules correspondantes dans lesquelles on a un un groupe OH dans le noyau.

Par cette structure on s'explique facilement que l'acide nitrique ne décompose qu'une molécule d'urée, ainsi que les observations faites par M. Evans en faisant réagir l'oxyde d'argent sur le chlorhydrate de diurimido-acétylacétone [1]. Le dégagement d'ammoniaque par l'alcali, après lequel le diméthyloxypyrimidine-potassium se dépose, peut être expliqué aussi de cette façon.

On obtient la combinaison en cristaux jaunes par l'action de la lumière pendant la condensation, ou par le chauffage d'une solution incolore. Une solution alcoolique de diméthyloxypyrimidine jaune et de la quantité moléculaire d'urée, dépose des cristaux jaunes de la combinaison double qui se fondent à 197° en dégageant des gaz. Une solution

[1]) „J. pr. Ch.", 48, p. 500.

Digitized by Google

aqueuse du dernier corps dépose des cristaux colorés de diméthyloxypyrimidine. Chaque solution incolore devient jaune à la fin, même à la température ordinaire.

Le produit de la condensation de l'acétylacétone et de l'urée, formé plus tard, même à l'obscurité, est toujours coloré.

La diméthyloxypyrimidine-urée jaune contient aussi bien que les cristaux incolores une molécule d'eau qu'elle perd à 100°:

0.8504 gr. perdirent 0.0781 gr. ou 9.18 % H_2O. J'ai analysé le corps anhydre:

0.1813 gr. donnèrent 0.3035 gr. CO_2 et 0.1042 gr. H_2O,
0.0975 gr. donnèrent à 17°.5 et 759.6 m.m. 25.9 c.c. d'azote.
Trouvé: 45.65 % C, 6.44 % H, 30.74 % Az.
Calculé: 45.59 % C, 6.56 % H, 30.48 % Az.

Le volume de gaz formé par l'action de l'acide nitrique réel prouve encore qu'une des deux molécules d'urée est décomposée:

0.1114 gr. donnèrent à 22° et 760.4 m.m. 28.9 c.c. ou 26.75 c.c. à 0° et 760 m.m. au lieu de 26.9 c.c., la quantité calculée pour une molécule d'urée.

De même 0.1215 gr. donnèrent à 21° et 759.4 m.m. 31.7 c.c. de gaz ou 29.41 c.c. à 0° et 760 m.m., calculé 29.34 c.c. L'alcali en absorba 12.7 c.c., l'eau en a dissous 11.7 c.c.: donc il y eut une quantité de protoxyde d'azote égale à celle d'acide carbonique. Le produit de la réaction fut le nitrate de diméthyloxypyrimidine, comme le prouva l'explosion à 245°.

Après l'addition d'acide nitrique à une solution aqueuse de diméthyloxypyrimidine-urée il se déposa le nitrate d'urée à côté du nitrate de diméthyloxypyrimidine, contrairement à l'assertion de M. Evans [1]).

Le poids moléculaire de la combinaison jaune, déterminé dans l'alcool, est aussi la moitié de la valeur attendue: 0.3412 gr. du corps séché à 100° causèrent une élévation

[1]) „J. pr. Ch." 48, p. 502.

Digitized by Google

du point d'ébullition dans 8.96 gr. d'alcool de 78°.08 à 78°.545, donc le poids mol. trouvé est 94.2. Dans 12.5 gr. d'alcool 0.5011 gr. élevèrent le point d'ébullition de 78°.665 à 79°.155, poids mol. trouvé 94.1, calculé 184.3.

J'ai obtenu les mêmes résultats dans la pyridine par la méthode ébullioscopique et dans l'acide acétique par la méthode cryoscopique. Dans l'eau j'ai observé l'abaissement du point de congélation par le corps incolore seulement, dont fut trouvé le poids mol. 78.4.

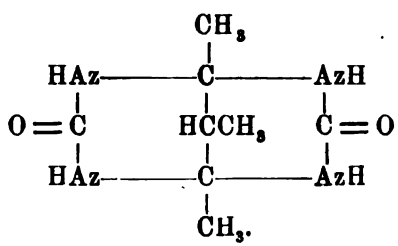
C'est toujours la moitié du chiffre calculé 184.3.

II. Méthylacétylacétone.

Pour préparer la méthylacétylacétone j'ai suivi le précepte de M. Oettinger [1]) en faisant réagir l'iodure de méthyle sur le dérivé sodique de l'acétylacétone, que l'on prépare en ajoutant l'acétylacetone à la quantité calculée d'éthylate de sodium. La réaction s'est accomplie après quelques jours à la température ordinaire.

La condensation de la méthylacétylacétone et de l'urée en solution alcoolique sous l'influence de l'acide sulfurique, méthode par laquelle je comptais me fournir le sulfate de triméthyloxypyrimidine, ne donna aucun résultat pendant une année que j'ai conservé le liquide. Puis j'y ai introduit un cristal du sulfate, préparé d'une autre mamière et alors il se forma un dépot cristallin.

1°. 2 . 4-*diuréino*-3-*méthylpentane*.



Cette combinaison se forme par la fusion de l'urée en présence de méthylacétylacétone. L'urée inaltérée est

[1]) Thèse, Jena, 1894.

Digitized by Google

éloignée par de l'alcool bouillant, où la diuréine est insoluble. Même par recristallisation dans l'eau, où elle est peu soluble, je ne l'ai pas obtenue tout à fait incolore.

0.1000 gr. donnèrent à 19°.5 et 769 m.m. 24.3 c.c. d'azote, ou 28.20 % Az, calculé 28.32 % pour $C_8H_{14}Az_4O_2$. Il faut qu'on ait soin de mélanger le corps avec du chromate de plomb, parce qu'il n'est pas combustible par l'oxyde de cuivre.

Une meilleure méthode de préparer cette combinaison est de faire réagir la méthylacétylacétone et l'urée en solution aqueuse. Il se dépose un mélange du corps $C_8H_{14}Az_4O_2$ qui est insoluble dans l'alcool et dont les propriétés (il se brunit à 310° mais ne se fond pas) le font connaître comme le diuréinométhylpentane et d'une autre combinaison qui est soluble dans l'alcool, mais qu'on ne peut éloigner entièrement par ce dissolvant. Pour isoler la diuréine il faut décomposer le second corps par l'acide nitrique réel, ce qui a lieu sous dégagement de gaz. La diuréine s'y dissout sans décomposition et se dépose si l'on verse le liquide dans l'eau. Par recristallation dans l'eau on en obtient de petits cristaux monocliniques d'un blanc éclatant. Ils contiennent deux molécules d'eau qu'ils perdent à 100° ou sur l'acide sulfurique concentré: 0.4929 perdirent 0.0777 gr. ou 15.76 %, calculé 15.38 %.

Le corps séché fut analysé au moyen de chromate de plomb.

0.1836 gr. donnèrent 0.3269 gr. CO_2 et 0.119 gr. H_2O.
0.1105 gr. donnèrent à 11°.5 et 765.1 m.m 26 c.c. d'azote.
Trouvé: 48.56 % C, 7.27 % H, 28.18 % Az.
Calculé: 48.42 % C, 7.12 % H, 28.32 % Az pour $C_8H_{14}Az_4O_2$.

J'ai déterminé le poids moléculaire au moyen d'un appareil de Beckmann dans 20.3 gr. d'acide acétique où

0.0972 gr. élévèrent le point d'ébullition de 0°.061 (à 756.3 m.m.), 0.2103 gr. de 0°.146 (à 756.7 m.m.) 0.3212 gr. de 0°.243 (à 757.3 m.m.).

Le poids moléculaire (calculé sans correction à cause de la variation de la pression) se trouve donc 198.6, 179.5, 165 tandis que la formule $C_8H_{14}Az_4O_2$ exige 198.3.

Digitized by Google

Sous l'influence de l'acide nitrique réel la diuréine se décompose peu à peu: le corps s'y dissout sans donner trace de gaz, mais bientôt on observe qu'un dégagement de gaz, un mélange de CO_2 et de Az_2O en quantités égales, a lieu.

0.1644 gr. donnèrent à 15° et 772.9 m.m. 24 c.c. de gaz (23.14 c.c. à 0° et 760 m.m.) calculé 36.9 c.c. L'alcali en absorba 6.2 c.c., l'eau en dissolvait 6.4 c.c. L'acide retint une quantité considérable des gaz.

0.1944 gr. donnèrent pendant 18 heures à 19° et 760.5 m.m. 23.8 c.c. de gaz, dont 6.2 c.c. de CO_2 et 6.3 c.c. de Az_2O, puis 9.3 c.c. à 19° et 760.9 m.m., dont 3.9 c.c. des deux gaz. La quantité totale à 0° et 760 m.m. fut 31.0 c.c., calculé 43.6 c.c.

En ajoutant de l'eau au liquide obtenu, j'observai un dégagement de gaz, assez fort à 70°. Des vapeurs nitreuses apparurent et des 32 c.c. de gaz que je recueillis 13 c.c. furent CO_2, 10 c.c. Az_2O et le reste probablement de l'azote. Donc une oxydation a eu lieu.

Si je chauffai le résidu, obtenu après avoir éloigné l'acide nitrique par un courant d'air, avec de l'eau il y eut aussi un dégagement de gaz, où je pus démontrer l'acide carbonique. Après l'évaporation de l'acide au bain-marie, j'ai dissous le résidu dans l'eau. Puisque le produit de la réaction a été traité toujours de la même façon, le résultat en était aussi invariable: la solution aqueuse déposa d'abord un corps incolore, neutre, que j'ai purifié par sublimation; il se fond à 265°. De cette manière je l'ai identifié avec le produit obtenu du diuréinodiméthylpentane par l'action de l'acide nitrique réel.

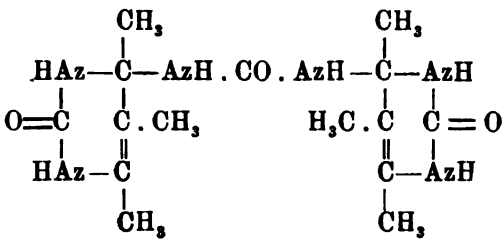
Puis il se forme des cristaux du nitrate de 4.5.6-triméthyloxypyrimidine, corps peu stable, qui est cause que l'évaporation de l'acide nitrique au bain-marie doit être faite prudemment, parce que le chauffage prolongé donne lieu à une décomposition dont les produits amorphes ne sont pas faciles à éloigner.

Par l'influence de l'acide nitrique dilué bouillant la

Digitized by Google

diuréine se décompose aussi, sans formation de ces impuretés, de sorte que le nitrate de triméthyloxypyrimidine se dépose en cristaux bien développés.

2°. *Di-4 . 5 . 6 triméthyl-2-oxypyrimidine-urée.*



Le second produit de la condensation de la méthylacétylacétone et de l'urée, qui a été isolé au moyen de l'extraction par l'alcool, doit être purifié soigneusement. Je l'ai recristallisé deux fois dans l'eau, deux fois dans l'alcool et puis encore une fois dans l'eau. Alors j'ai obtenu le corps cristallisé en aiguilles blanches, qui se fondent par un chauffage lent à 209°—210° sous dégagement de gaz.

Je l'ai analysé, après l'avoir séché à 100°, au moyen de chromate de plomb.

0.2254 gr. donnèrent 0.4435 gr. CO_2 et 0.1485 gr. H_2O.

0.1202 gr. donnèrent à 18°.5 et 754 m.m. 26.6 c.c. d'azote.

Trouvé: 53.66 % C, 7.38 % H, 25.29 % Az, ce qui indique la formule $C_{12}H_{24}Az_6O_3$ qui exige 53.50 % C, 7.19 % H, 25.04 % Az.

Les cristaux, obtenus de la solution aqueuse, contiennent deux molécules d'eau, puisque 0.9544 perdirent à 100° 0.0936 gr. ou 9.8 %, calculé 9.67 %.

Le poids moléculaire ne fut pas en accord avec cette composition. Par la méthode de Landsberger en 11.65 gr. d'alcool, où 0.5053 gr. du corps séché donnèrent une élévation du point d'ébullition de 78°.44 à 78°.87 je trouvai 116, calculé 360. Ici le même cas se présente donc qu'avec la diméthyloxypyrimidine-urée, ce qui me suggéra la supposition, que c'était une combinaison double de l'urée et d'un dérivé pyrimidique de la méthylacétylacétone. Pour en isoler les composants il me fallait trouver une nouvelle

Digitized by Google

méthode, parce que le corps se dépose de la solution aqueuse sans décomposition, contrairement à la diméthyl-oxypyrimidine-urée.

Je commençai par étudier l'action de l'acide nitrique:

0.1522 gr. donnèrent à 20° et 775 m.m. 15.8 c.c. de gaz ou 15.0 c.c. à 0° et 760 m.m., calculé 20.1 c.c. en supposant la décomposition de l'une des trois molécules d'urée, qui d'après l'analyse ont pris part à la formation du corps avec deux molécules de la dicétone. De même 0.149 gr. donnèrent 19.5 c.c, de gaz, dont l'alcali absorba 7 c.c. et dont une quantité égale se dissolut dans l'eau.

Cependant l'acide nitrique refroidi à 0° dissout le corps sans dégagement de gaz, qui ne commence que lorsque le liquide reprend la température ordinaire.

Le produit de la réaction est le nitrate de 4.5.6-triméthyl-2-oxypyrimidine qui se dépose en cristaux jaunes, fort réfringents, par recristallisation dans l'eau après l'évaporation de l'acide nitrique, ce qui doit être fait prudemment: sans cela le corps se carbonise, quelquefois avec déflagration. J'en ai obtenu des cristaux peu colorés, mais la couleur de leur solution aqueuse devint plus prononcée par le chauffage.

La composition $C_7H_{10}Az_2O.HAzO_3$ fut prouvée par l'analyse.

0.2053 gr. donnèrent 0.3120 gr. CO_2 et 0.1018 gr. H_2O,
0.1178 gr. donnèrent à 13° et 775.9 m.m. 20.4 c.c. d'azote.
Trouvé: 41.45 % C, 5.56 % H, 20.92 % Az.
Calculé: 41.75 % C, 5.51 % H, 20.93 % Az.

Au moyen de nitron j'ai déterminé la quantité d'acide nitrique, 0.3129 gr. donnèrent 0.5848 gr. de nitrate de nitron, trouvé 31.40 % $HAzO_3$, calculé 31.33 %.

J'ai éloigné le nitron du filtrat en ajoutant de l'acide nitrique, puis j'ai neutralisé les acides sulfurique et acétique par du carbonate de barium, filtré la solution et évaporé. La triméthyloxypyrimidine fut isolée du résidu par sublimation dans le vide à 230°—240° et identifiée avec une préparation de ce corps obtenue d'une autre manière.

Puis j'ai décomposé le produit de la condensation de la

Digitized by Google

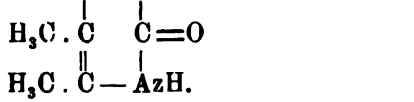
méthylacétylacétone et de l'urée, soluble dans l'alcool, en le chauffant avec une solution concentrée d'alcali caustique. Il se dégage de l'ammoniaque et la solution dépose par refroidissement des aiguilles de triméthyloxypyrimidine-potassium, dont après avoir été séché à 100°,

0.2068 gr. donnèrent à 23°.5 et 751 m.m. 26.7 c.c. d'azote.
0.4113 gr. donnèrent, traités par l'acide sulfurique, 0.1838 gr. K_2SO_4.
Trouvé: 14.34 % Az, 20.03 % K.
Calculé pour $C_7H_9AzOK.aq.$: 14.45 % Az, 20.15 % K.

Le corps perd l'eau de cristallisation à 120°—130°: 0.3012 gr. perdirent 27.5 m.gr. ou 9.13 % calculé pour une molécule 9.27 %.

Par un courant d'acide carbonique, conduit dans la solution aqueuse de ce corps on obtient la triméthyloxypyrimidine. Puisque la décomposition par l'alcali est de longue durée, j'ai préparé la triméthyloxypyrimidine de la manière suivante.

3°. 4 . 5 . 6-*triméthyl-2-oxypyrimidine.*



Cette manière est la sublimation dans le vide à 230° du produit de la condensation $C_{15}H_{24}Az_6O_3$, jusqu'à ce qu'on ne retienne plus de résidu, ce qu'on obtient facilement en recristallisant de temps en temps dans l'alcool absolu dont la pyrimidine se dépose en cristaux qui se subliment entièrement, tandis que la partie restée dissoute doit être purifiée de nouveau.

A la fin on obtient un corps que se fond à 243° par un chauffage rapide.

0.2035 gr. donnèrent 0.4537 gr. CO_2 et 0.1349 gr. H_2O.
0.1276 gr. donnèrent à 15°.5 et 755.7 m.m. 22.4 c.c. d'azote.
Trouvé: 60.8 % C, 7.43 % H, 20.40 % Az.
Calculé: 60.8 % C, 7.29 % H, 20.32 % Az pour $C_7H_{10}Az_2O$.

Par recristallisation dans l'eau le corps se dépose en

Digitized by Google

aiguilles qui contiennent $1\frac{1}{2}$ molécules d'eau, qu'elles perdent à 100° ou sur l'acide sulfurique.

0.2676 gr. perdirent 43.4 m.gr. ou 16.22 %.
0.3092 gr. perdirent 50.9 m.gr. ou 16.46 %, calculé 16.36 %.

Le poids moléculaire dont la valeur calculée est 138.2 fut trouvé à 150.8 par la méthode de Landsberger en 10.7 gr. d'alcool, où 0.5333 gr. élevèrent le point d'ébullition de 77°.99 à 78°.37.

Par l'acide nitrique réel la triméthyloxypyrimidine subit une oxydation, même en refroidissant par un mélange refrigérant. L'acide nitrique dilué produisit le même nitrate qui s'obtint par l'action de l'acide réel sur le corps $C_{15}H_{24}Az_6O_3$.

L'acide sulfurique produit des cristaux fort solubles dans l'eau d'un sulfate acide, dont 0.3709 gr. donnèrent 0.3421 gr. $BaSO_4$ donc trouvé 38.75 % H_2SO_4, calculé 38.57 % pour $C_7H_{10}Az_2O . H_2SO_4 . aq$.

La 4 . 5 . 6-triméthyl-2-oxypyrimidine est très semblable à la 4 . 6-diméthyl-2-oxypyrimidine, sauf quant à la couleur. Une solution aqueuse du premier corps ne se colore pas par le chauffage avec l'acide sulfurique ou l'acide acétique, seulement par l'influence de l'acide nitrique. Ni le chauffage en solution aqueuse, ni l'action de l'iodure de méthyle sur le dérivé potassique en solution alcoolique ne cause de coloration considérable.

La triméthyloxypyrimidine me fournit le moyen de déterminer un peu la structure du corps $C_{15}H_{24}Az_6O_3$ que j'obtins d'une solution alcoolique de deux molécules de la triméthyloxypyrimidine et une molécule d'urée: les cristaux aciculaires, qui se déposent, se fondent à la même température que le produit de la condensation de la méthylacétylacétone et de l'urée.

L'identité fut prouvée aussi par l'analyse: 0.1202 gr. donnèrent à 16° et 769.3 m.m. 25.3 c.c. d'azote ou 24.85 %, calculé pour $C_{15}H_{24}Az_6O_3$ 25.04 %.

Les aiguilles contiennent aussi 2 molécules d'eau: 0.1385 gr. perdirent à 100° 14 m.gr. ou 10 %, calculé 9.67 %.

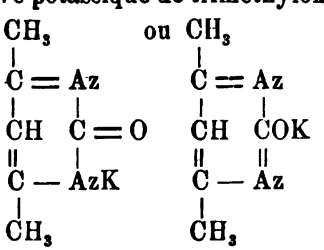
Digitized by Google

Evidemmemt il faut regarder le corps comme une combinaison double de la triméthyloxypyrimidine et de l'urée. On peut le désigner par le nom de di-4.5.6-triméthyl-2-oxypyrimidine-urée, qui laisse indéterminé si les deux groupes amido de l'urée prennent part à l'addition des deux noyaux pyrimidiques, ou si l'un d'eux entre en réaction avec les deux molécules de triméthyloxypyrimidine.

C'est ici la place pour énumérer les raisons qui m'ont porté à assumer les structures qui se trouvent à la tête des deux chapîtres intitulés diméthyl- et triméthyloxypyrimidine. Du premier corps j'ai décrit des cristaux incolores et jaunes et j'ai attribué la coloration à une transformation moléculaire, dont le produit se mélange aux molécules primitives. On ne saurait s'expliquer la formation du nitrate de diméthyloxypyrimidine rouge du nitrate incolore sans la supposition d'une forme tautomère. L'analyse prouve que la couleur n'est pas la conséquence d'une décomposition de la diméthyloxypyrimidine, dont la couleur jaune n'est pas non plus causée par un polymère, puisqu'alors le poids moléculaire aurait montré une différence.

La coloration de la triméthyloxypyrimidine est moins prononcée: seulement l'acide nitrique est capable de la produire. Mais la conformité des corps est assez grande pour justifier la supposition que les mêmes considérations valent pour tous les deux, mais que le groupe méthyle rend moins stable la structure qui est cause de la couleur.

L'existence du dérivé potassique de triméthyloxypyrimidine indique une structure

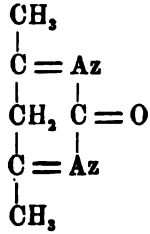


Digitized by Google

à celui du dérivé de l'acétylacétone, auquel il est tout à fait comparable.

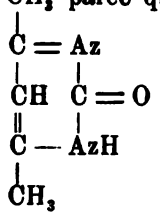
Par l'acide carbonique la diméthyloxypyrimidine en est obtenue en cristaux incolores: celle-ci aura donc une formule correspondant à l'une de celles proposées pour le dérivé potassique, et la modification colorée serait

I.



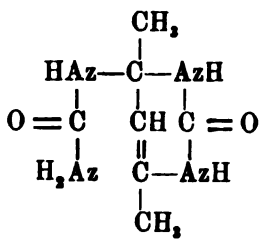
Des deux structures possibles pour le corps blanc je crois que la plus probable est parce qu'alors on en dérive

II.



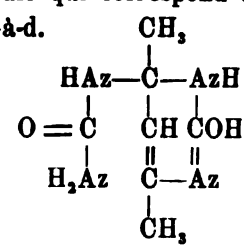
pour la diméthyloxypyrimidine-urée incolore la formule

III.

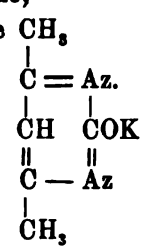


La formule qui correspond à la seconde,

c.-à-d.



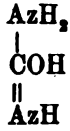
dérivée de



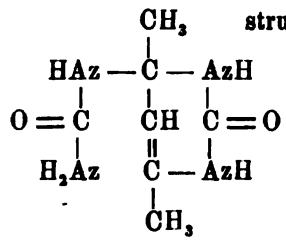
n'est pas acceptable: le corps incolore est le produit direct

Digitized by Google

de la condensation. Il fallut admettre alors que l'urée serait plus inclinée à réagir dans la forme



sandis qu'une influence perturbatrice (c.-à-d. la lumière) terait la cause qui la fait réagir dans la forme ordinairement acceptée, pour former la combinaison double jaune structure qui est en accord avec la

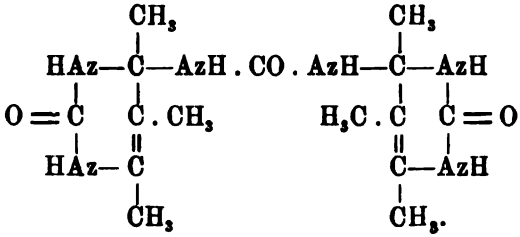


IV

formule attribuée à la diméthyloxypyrimidine jaune.

Les formules numérotées I, II, III et IV élucident fort bien les transformations mutuelles des divers corps: par l'addition de l'urée on obtient la combinaison double de la même couleur que la diméthyloxypyrimidine, dont on s'est servie, et inversement, une solution aqueuse de la diméthyloxypyrimidine-urée dépose la diméthyloxypyrimidine analogue.

Pour la combinaison double de l'urée et de la triméthyloxypyrimidine j'ai proposé provisoirement la formule



En remplaçant l'urée par la diméthylurée symétrique et asymétrique dans la synthèse du corps double que j'ai décrite, j'ai obtenu de la solution alcoolique dans le premier cas des cristaux, mais je n'ai pas encore réussi à en déterminer la composition.

Digitized by Google

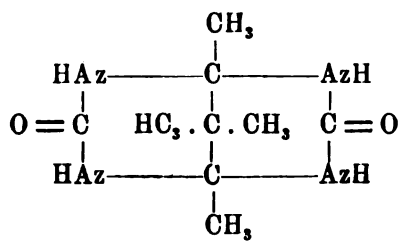
III. Diméthylacétylacétone.

On obtient la diméthylacétylacétone de la manière la plus avantageuse en ajoutant de la méthylacétylacétone à une solution d'alcoolate de sodium dans l'alcool, où l'on fait réagir ensuite à la température ordinaire de l'iodure de méthyle. Dix grammes de monométhylacétylacétone m'ont donné 2.5 gr. de diméthylacétylacétone, séparée de la première par de l'acétate de cuivre. Le dérivé cuivrique qui se dépose se dissout cependant dans la diméthylacétylacétone, de sorte que la méthode n'est pas exacte. En contact avec une solution aqueuse d'urée, la préparation forma une poudre blanche, évidemment la diuréinométhylpentane. Par l'extraction par l'éther la diméthylacétylacétone est isolée tout à fait incolore.

0.1202 gr. donnèrent 0.2890 gr. CO_2 et 0.1028 gr. H_2O.
Trouvé: 65.57 % C, 9.59 % H,
Calculé: 65.57 % C, 9.44 % H pour $C_7H_{12}O_2$.

Le poids spécifique en fut 0.958 à 18°.5 tandis que Perkin [1]) a trouvé 0.9564 à 15°. Comme lui j'ai constaté que le corps est solide à la température ordinaire: il se fond à 18°—19°.

2 . 4-*diuréino*-3 . 3-*diméthylpentane*.



J'ajoutai une partie de cette préparation analysée à une solution aqueuse d'urée, où il se forma une très petite quantité d'une poudre blanche: sans doute causée par une trace de méthylacétylacétone. Toutefois, si la diméthylacétylacétone est capable d'une condensation avec l'urée

[1]) „J. Chem. Soc. Trans." 65, p. 824.

Digitized by Google

dans ces circonstances, la purification ne donne pas de perte considérable.

Dans l'alcool absolu sous l'influence de l'acide sulfurique je n'ai pas obtenu non plus de meilleur résultat: après une année un gramme à peu près de dicétone n'avait formé que quelques petits cristaux d'un corps dont le point de fusion fut 270°. J'obtins un produit de condensation par le chauffage de l'urée et de la dicétone à 140°—160°: pendant la réaction des bulles de vapeur se formèrent dans le liquide qui ne se colora pas si la diméthylacétylacétone a été purifiée de la manière décrite. Bientôt un corps blanc se dépose que je recristallisai dans l'eau ayant écarté le surplus d'urée par l'alcool. Il forme des cristaux semblables au diuréino-méthylpentane, mais en général mieux développés. Ils contiennent deux molécules d'eau: à 100° ou sur l'acide sulfurique 0.6117 gr. perdirent 0.0893 gr. ou 14.60 %, calculé 14.51 % pour 2 molécules sur la composition $C_9H_{16}Az_4O_2$ qui fut prouvée par l'analyse:

0.1561 gr. donnèrent 0.2895 gr. CO_2 et 0.1065 gr. H_2O,
0.1751 gr. „ 0.3246 gr. CO_2 et 0.1208 gr. H_2O,
0.1109 gr. „ à 22° et 763.8 m.m. 25.9 c c. d'azote.
Trouvé: 50.58 % C, 7.65 % H,
50.56 % C, 7.73 % H, 26.60 % Az.
Calculé: 50.87 % C, 7.6 % H, 26.45 % Az.

Le diuréinodiméthylpentane se dépose de l'acide acétique en cristaux durs qui contiennent de l'acide acétique. Le dérivé de la méthylacétylacétone se dépose comme une poudre amorphe. Le diuréinodiméthylpentane ne change pas par une température de 360°, donc il est tout à fait comparable au diuréino-pentane et méthyl-pentane.

Comme ceux-ci il se dissout sans dégagement de gaz dans l'acide nitrique réel, mais il est décomposé s'il y est exposé quelque temps. 80.9 m. gr. donnèrent à 19° et 773.3 m. m. 12.8 c. c. de gaz (11.7 à 0° et 760 m. m.) calculé 16.96 c. c. en supposant que l'une des molécules d'urée se décompose.

Digitized by Google

Le liquide résultant me donna par évaporation un corps blanc, neutre, qui ne contint pas d'acide nitrique. Il forma par recristallisation dans l'eau des paillettes qui se fondirent à 266° et sublimèrent dans le vide à 230° environ. Ce ne fut point la tétraméthyloxy(-iso-)pyrimidine $C_8H_{12}Az_2O$, que j'attendais.

0.1531 gr. donnèrent 0.2575 gr. CO_2 et 0.0705 gr. H_2O.

0.1255 gr. donnèrent à 21°.5 et 771.5 m.m. 20.0 c.c. d'azote.

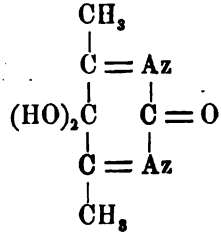
Trouvé: 45.87 % C, 5.16 % H, 18.38 % Az, d'où suit la composition $C_6H_8O_3Az_2$: 46.11 % C, 5.16 % H, 17.98 % Az, tandis que $C_8H_{12}Az_2O$ contient: 63.09 % C, 7.95 % H, 18.45 % Az.

L'analyse démontre qu'une oxydation a eu lieu.

J'avais observé des vapeurs nitreuses si j'ajoutai de l'eau au liquide pendant l'évaporation au bain-marie. J'éloignai après le dégagement de gaz l'acide par un courant d'air et je séchai sur l'alcali le corps solide qui se déposa.

D'abord j'observai un dégagement de gaz par l'eau froide, mais le corps tout à fait sec ne montre ce phénomène qu'à une température plus élevée: 0.1978 gr. donnèrent 12.8 c.c. de gaz dont l'alcali absorba 2.6 c.c. Le reste fut l'air, expulsé de l'appareil. Dans l'acide nitrique dilué, au lieu de l'eau, le dégagement de gaz ne fut pas plus fort: donc le produit intermédiaire s'est décomposé spontanément ou par l'eau qui est présente dans l'air.

Le corps qui se fond à 266° a été obtenu aussi du diuréinométhylpentane, donc il est probable que les groupes méthyle 5 ont donné l'acide carbonique. La structure serait alors



celle de la 4 . 6-diméthyl-5 . 5-dihydroxy-2-oxy(-iso-)pyrimidine.

L'oxydation de la diméthyloxypyrimidine ne m'a pas donné ce corps, quoique celle-ci décolore une solution aqueuse

Digitized by Google

de permanganate de potassium à la température ordinaire et prend deux atomes d'oxygène. Il est vrai que la présence d'un groupe CH_2 dans le noyau est nécessaire pourque la réaction puisse avoir lieu, soit dans la diméthyloxypyrimidine elle même, soit dans un produit intermédiaire. C'est pourquoi ce résultat négatif ne prouve pas que la structure attribuée au corps $C_6H_8O_2Az_2$ soit impossible. La préparation de la 4 . 5 . 6-tétraméthyloxy(-iso-)pyrimidine serait intéressante pour constater si les acides nitrique et sulfurique donnaient avec elle des combinaisons analogues à celles dérivées de l'acétylacétone et de la méthylacétylacétone. Dans ce cas la faculté de l'oxygène pour l'addition d'une molécule d'acide serait prouvée.

Le formation d'une diuréine de toutes les trois dicétones prouve qu'elles entrent en réaction le plus facilement avec deux molécules d'urée et j'incline à en conclure que la condensation commence par la formation d'un corps

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ C(AzHCOAzH_2)_2 \\ | \\ CX_2 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

qui pourrait donner dans le cas de l'acétylacétone elle-même le diuréinopentane et la diméthyloxypyrimidine-urée selon la manière dont se forme une seconde molécule d'eau. La diméthyloxypyrimidine alors se formerait par décomposition de celle-ci, sous l'influence d'un acide, du dissolvant ou par l'action continuée de l'acétylacétone. Quoiqu'il en soit de la succession dans laquelle se forment ce corps et sa combinaison double avec l'urée, je crois bien avoir démontré que la formule de M. Evans doit être remplacée par une structure comme je l'ai indiquée plus haut.

Octobre 1907.

Labor. de chimie organ. de l'Univ. de Leyde.

Digitized by Google

192

La nitration et l'acétylation du glycinanhydride et de ses homologues méthyliques: l'alanine anhydride et l'anhydride α amino-isobutyrique,

PAR *M.M.* A. P. N. FRANCHIMONT et H. FRIEDMANN.

La nitration du glycinanhydride a été essayée en premier lieu par M. DONK[1]). Il a trouvé qu'elle n'a pas lieu avec l'acide azotique réel même à chaud, mais en traitant le nitrate du glycinanhydride par l'anhydride acétique il a obtenu le mononitroglycinanhydride qui lui a donné par la potasse l'acide nitramino acétylaminoacétique.

Après le départ de M. DONK nous avons continué ce travail et nous l'avons étendu à l'alanine anhydride puis à l'anhydride α amino-isobutyrique. D'abord nous nous sommes demandé si, en partant d'un dinitrate (ou pour plus de sûreté en employant un excès d'acide azotique) on pourrait obtenir le dérivé dinitré au moyen de l'anhydride acétique. En ceci nous avons réussi.

A un mélange de douze parties d'acide azotique réel et cinq parties d'anhydride acétique, bien refroidi dans un mélange de glace et de sel marin, on ajouta deux parties de glycinanhydride. On attendit jusqu'à ce qu'il se fût dissout, puis on versa la solution sur de la glace pilée en agitant continuellement Il se précipita un corps blanc cristallisé, qui fut séparé par filtration puis lavé, d'abord à l'eau glacée ensuite avec un peu d'éther. Ce corps se dissout

---

[1]) Ce „Recueil" t. 26, p. 207.

Digitized by Google

très facilement dans l'éther acétique chaud d'où il se cristallise dans la forme de grandes paillettes incolores, luisantes.

L'analyse élémentaire donna les résultats suivants:

0.1784 gr. donnèrent 0.1551 gr. CO_2 et 0.0346 gr. H_2O.
0.1796 gr. donnèrent 43.8 c.c. d'Az à 20° et 754 m.m.
Donc trouvé: C 23.71 %; H 2.15 %; Az 27.58 %.
Calculé pour $C_4H_4O_6Az_4$: C 23.52; H 1.96; Az 27.45.

C'est donc un dinitroglycinanhydride. Il ne présente pas de point de fusion net, mais se décompose à 145°—146°. Il est décomposé aussi par ébullition avec de l'eau et de l'alcool.

Afin de démontrer la structure, nous avons d'abord traité le composé nitré avec une solution méthylalcoolique d'ammoniaque d'environ 1.75 %, en telle quantité qu'on avait quatre molécules d'ammoniaque par molécule du dinitroglycinanhydride, en refroidissant dans un mélange réfrigérant de glace et de sel. Il se dissout aisément et après quelque temps on ajouta de l'acide sulfurique faible jusqu'à légère réaction au papier de Congo. Du sulfate d'ammonium se déposa et fut séparé par filtration. Le liquide évaporé dans un dessiccateur sur l'acide sulfurique fournit une masse brunâtre, qui fut lavée à l'éther puis dissoute dans l'alcool absolu chaud. Après deux recristallisations dans le même dissolvant on obtint de belles aiguilles luisantes et incolores, présentant toutes les propriétés de la nitraminoacétamide [1]).

Le rendement était faible, cependant on a remarqué un faible dégagement de gaz en versant le composé nitré dans l'ammoniaque méthylalcoolique, une faible coloration en jaune, et des produits accessoires bruns et huileux. Avec de l'ammoniaque aqueuse le résultat fut le même, seulement le dégagement de gaz et la coloration furent un peu plus forts.

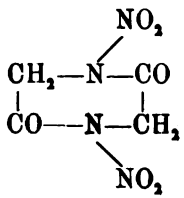
En second lieu nous avons traité le dinitroglycinanhy-

[1]) Ce „Recueil", t. 7, p. 238.

Digitized by Google

dride avec une solution aqueuse de soude caustique de 3 %; quatre molécules de soude sur une du composé nitré, en refroidissant fortement. Après quelques heures on a ajouté de l'acide sulfurique faible et puis on a épuisé la solution par l'éther. Celui-ci laissa après évaporation un corps bien cristallisé, qui par son point de fusion, son sel cuivrique et ses autres propriétés se montra être l'acide nitramino-acétique, décrit par M.M. Hantzsch et Metcalf [1]).

De ces résultats il découle que le dinitroglycin-anhydride $C_4H_4O_6N_4$ a la formule structurelle que voici:



Par ébullition avec de l'eau il se décompose avec production d'azote, environ une molécule par molécule. Le liquide aqueux résultant, a une réaction très acide et donne avec le carbonate de cuivre un sel cuivrique bleu peu soluble dans l'eau. Nous n'avons pas poursuivi cette réaction.

Pour la préparation de l'alanine anhydride nous sommes partis du chlorhydrate d'α amino-propionate méthylique au moyen duquel nous avons préparé l'éther méthylique libre que nous avons chauffé à 180°. Le rendement en anhydride était de 51 %. Nous avons aussi essayé de le préparer d'une façon analogue à celle que M. E. Fischer [2]) a employée pour la préparation du glycinanhydride mais le rendement que nous avons obtenu était plus faible.

L'alanineanhydride donne des combinaisons avec l'acide azotique, mais ces combinaisons sont détruites par la chaleur, par des dissolvants, par un séjour dans le vide;

---

[1]) „Ber. d. D. Ch. G." t. 29, p. 1684.

[2]) „Ber. d. D. Ch. G." t. 39, p. 2930.

Digitized by Google

de sorte que c'est par pur hasard si on les obtient pures. C'est du moins ainsi que nous interprétons les résultats de nos expériences.

Il se dissout dans l'acide azotique réel avec dégagement de chaleur. Si l'on place cette solution dans un dessiccateur sur de la chaux, elle dépose des cristaux très hygroscopiques. Dès qu'ils ne sentaient plus l'acide azotiqne on a dosé cet acide, par titrage en solution aqueuse, et on a trouvé 46.88 % au lieu de 47 % qu'exige le dinitrate. Comme le mono- et le dinitrate ont presque la même teneur en azote, un dosage d'azote ne pouvait rien nous apprendre; un dosage de carbone et d'hydrogène indiqua un peu trop de carbone et d'hydrogène pour le dinitrate mais beaucoup moins que le mononitrate l'exigerait.

Après trois semaines le composé contenait encore 43.2 % d'acide azotique et fournit le dérivé dinitré (voir plus tard) par l'anhydride acétique.

Si l'on évapore au bain-marie la solution dans l'acide azotique et qu'on la place alors dans un dessiccateur on obtient tantôt un composé cristallisé tantôt un corps huileux, ce qui dépend de la durée de la chauffe; tous les deux sont facilement solubles dans l'eau en donnant des solutions très acides, qui par titrage indiquent plus d'acide nitrique que n'exige le mononitrate, et moins que le dinitrate. En traitant le nitrate avec de l'alcool méthylique ou avec de l'eau et en laissant la solution s'évaporer à l'air on obtient l'alanineanhydride reconnu à son point de fusion et à ses autres propriétés.

Si l'on traite le dinitrate qui contient encore un peu d'acide azotique en excès par l'anhydride acétique, il se dissout avec dégagement de chaleur.

Après quelques heures on a refroidi la solution et on l'a versée sur de la glace pilée. Il se précipita un corps jaunâtre, qui fut séparé par filtration et lavé à l'eau refroidie. Ce corps se dissout facilement dans l'alcool méthylique chaud et se cristallise par le refroidissement en

Digitized by Google

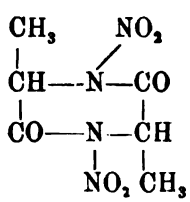
de longues aiguilles qui se décomposent à 136°. Par le frottement le corps devient électrique.

On obtient la même substance quand on ajoute deux parties de l'alanineanhydride à un mélange de dix parties d'acide azotique réel et de cinq d'anhydride acétique; on a chauffé un instant pour le faire dissoudre, puis refroidi et versé sur de la glace pilée.

Le précipité séparé par filtration, lavé et recristallisé par l'alcool méthylique forme des aiguilles incolores, très réfringentes, à peu près insolubles dans l'eau froide, solubles dans l'éther. Comme il a déjà été dit il se décompose à 136° et devient électrique par le frottement. Après quelques recristallisations dans le chloroforme, qui le dissout très bien à chaud et le dépose sous la forme de fines aiguilles, l'analyse fournit les résultats suivants:

0.1862 gr. donnèrent 39.4 c.c. d'Az à 18° et 744 m.m.
0.1936 gr. donnèrent 0.2218 gr. CO_2 et 0.0610 gr. H_2O.
Donc trouvé: C 31.2 %; H 3.5 %; Az 23.8 %.
Calculé pour $C_6H_8O_6Az_4$: C 31; H 3.4; Az 24.1.

C'est donc le dinitro-alanineanhydride $C_6H_8O_6N_4$ auquel nous donnons la formule



Il se laisse très bien cristalliser par l'éther acétique.

Espérant obtenir par son dédoublement soit l'α nitraminopropionamide avec l'ammoniaque, soit l'acide α nitraminopropionique (ou un sel) avec la soude, nous avons fait plusieurs expériences, analogues à celles qui avaient donné des résultats avec le dinitroglycinanhydride, mais nous n'avons pas réussi à obtenir des corps purs.

L'ébullition avec de l'eau, qui décompose le dérivé dinitré avec dégagement de gaz, ne nous a non plus fourni des

Digitized by Google

corps bien définis. Il semble que, tant dans les décompositions par les alcalis que dans celle par l'eau, il se forme de l'acide azoteux.

Pour arriver à l'anhydride α amino-isobutyrique nous avons préparé en premier lieu le chlorhydrate de l'acide α amino-isobutyrique. Pour cela nous nous sommes servis d'abord du nitrile de l'acide α oxy-isobutyrique (l'acétonecyanhydrine) obtenu selon le brevet de H. Buchener [1]) en combinant l'acétone avec le bisulfite de sodium en solution aqueuse et en y ajoutant du cyanure de potassium; procédé qui ne coûte que quelques minutes. Le nitrile séparé de la solution saline fut chauffé ensuite en vase clos avec une forte solution alcoolique d'ammoniaque (une moléc. par molécule) au bain-marie pendant douze heures. Puis on ajouta de l'acide chlorhydrique fort en excès et enfin de l'eau après quoi on chauffa à l'ébullition pendant quelques heures.

Par évaporation on obtint un mélange de chlorure d'ammonium et du chlorhydrate de l'acide α amino-isobutyrique qu'on a séparé par l'alcool absolu dans lequel le dernier corps est très soluble. Il cristallise mal de cette solution mais après avoir chassé l'alcool on le recristallisa dans l'eau ce qui le fournit en de très grands cristaux.

Plus tard après la publication de M.M. Zelinsky et Stadnikoff [2]) nous avons suivi aussi leur méthode pour obtenir le chlorhydrate, avec succès.

Le chlorhydrate fut transformé en son éther méthylique. Pour cela il fut dissous dans quatre fois son poids d'alcool méthylique et par cette solution on fit passer un courant de gaz chlorhydrique sec jusqu'à saturation et on abandonna le liquide pendant 24 heures. Puis on distilla les trois quarts

---

[1]) „Fortschritte der Theerfarbenfabrikation und verwandter Industriezweige par Friedländer" t. 7, p. 20.

[2]) „Ber. d. D. Ch. G." t. 39, p. 1726.

Digitized by Google

de l'alcool méthylique, et l'on plaça le résidu dans un dessiccateur où il fournit des cristaux très solubles dans l'eau, l'alcool et le chloroforme, insolubles dans l'éther et l'essence de pétrole. Pour le dosage de chlore il fut dissous dans le chloroforme et précipité par l'éther.

0.3011 gr. donnèrent 0.2802 gr. d'AgCl; il contient donc 23.1 % de chlore.

Le chlorhydrate d'α amino-isobutyrate méthylique $C_5H_{12}O_2NCl$ en contient 23.12 %. Le corps est donc pur; il ne présente pas de point de fusion net mais se décompose à 183°.

Il nous a servi à préparer l'éther méthylique libre. Pour cela il fut dissout dans la moitié de son poids d'eau et cette solution refroidie dans un mélange de glace et de sel après y avoir ajouté un volume d'éther cinq fois celui de l'eau. Dans ce mélange on versa, goutte à goutte et en agitant, une solution aqueuse de soude caustique de 33 %, en ayant soin que la température ne dépassa jamais zéro. Après avoir fortement secoué le mélange on y ajouta autant de carbonate de potassium qu'il en fallait pour réduire la solution en une bouillie très épaisse, difficile à remuer. La solution éthérée fut décantée et la bouillie encore deux ou trois fois extraite par l'éther. On filtra la solution éthérée et on la dessécha d'abord avec du carbonate de potassium fondu puis avec du sulfate de sodium fondu. En distillant l'éther on a remarqué qu'une partie du produit passa avec les vapeurs de l'éther.

Le résidu fut distillé dans le vide, puis rectifié. Il passa sous une pression de 20 m.m. à 45°. Sous une pression de 749 m.m. il distille sans décomposition à 136°.

C'est un liquide incolore dont le poids spécifique fut déterminé à 12° et fut trouvé par rapport à l'eau de 4° = 0,9787. L'analyse élémentaire donna le résultat suivant:

0.2184 gr. donnèrent 0.4102 gr. CO_2 et 0.1852 gr. H_2O.

0.2218 gr. donnèrent 23.2 c.c. d'Az à 17° et 761 m.m.

Donc trouvé: C 51.21 %; H 9.42 %; N 12.1 %.

Calculé pour $C_5H_{11}O_2N$: C 51.28; H 9.40; N 11.96.

Digitized by Google

C'est donc l'α amino-isobutyrate méthylique. Le rendement laisse beaucoup à désirer, mais on peut regénéner le chlorhydrate de l'acide α amino-isobutyrique en dissolvant la bouillie dans l'acide chlorhydrique, évaporant à siccité et épuisant par l'alcool absolu.

C'est avec cet éther méthylique que nous avons essayé de nous procurer l'anhydride.

Si l'on y ajoute la moitié de son poids d'eau, il s'en sépare après quelque temps un corps incolore bien cristallisé, qui n'est autre chose que l'acide α amino-isobutyrique car, lavé à l'alcool et séché sur l'acide sulfurique dans le vide, un dosage d'azote nous apprit qu'il contenait 13.7 % d'azote tandis que l'acide en contient 13.6 %, 0.1940 gr., ayant donné 23.4 c.c. à 20'5 et 760 m.m. Les autres propriétés: la solubilité, le goût sucré etc. ne laissèrent aucun doute.

En chauffant l'éther méthylique en vase clos entre 180°—190° pendant douze heures nous avons obtenu un corps cristallisé incolore, baigné dans un liquide d'odeur désagréable. Il ne s'était pas produit un gaz. Les cristaux furent séparés par filtration à la trompe et lavés à l'alcool. Ce corps ne se dissolvait presque pas dans l'alcool absolu même bouillant. Il se sublime quand on le chauffe sans se fondre; le corps sublimé contient 13.6 % d'azote, car 0.2178 gr. donnèrent 26 c.c. d'Az à 20° et 761 m.m. Le corps non sublimé fut analysé

0.2174 gr. donnèrent 0.3698 gr. CO_2 et 0.0696 gr. H_2O.
0 2180 gr. „ 26.2 c.c. d'Az à 20° et 761 m.m.
Donc trouvé: C 46.4 %; H 8.6 %; Az 13.7 %.
Calculé pour: C 46.6; H 8.7; Az 13.6.

C'est donc encore l'acide α amino-isobutyrique au lieu de l'anhydride.

Dans une seconde expérience nous avons chauffé l'éther méthylique en vase clos pendant deux fois 12 heures à 220°. La masse cristallisée obtenue était coloreé en jaune et avait une odeur très forte et très désagréable. On l'a mise sur

Digitized by Google

une assiette non émaillée mais elle resta colorée et un lavage à l'éther n'y changea rien.

Alors on l'a traitée à l'eau chaude; une partie se dissolvait, la solution avait une saveur sucrée; la partie non dissoute fut lavée à l'eau, l'alcool et l'éther et devint incolore.

Ce corps ne se fond pas mais se sublime, il est très peu soluble dans l'alcool bouillant et n'a aucune saveur.

L'analyse élémentaire fournit le résultat suivant:

0.1996 gr. donnèrent 0.4114 gr. CO_2 et 0.1508 gr. H_2O.
0.2040 gr. „ 29.4 c.c. d'Az à 18° et 758 m.m.
Donc trouvé: C 56.2 %; H 8.4 %; N 16.5 %.
Calculé pour $C_8H_4O_2N_2$: C 56.4; H 8.2; N 16.5.

C'est donc l'anhydride α amino-isobutyrique cherché.

Le rendement était minime, 10 gr. de l'éther méthylique n'ayant produit que 1.5 gr.

Il se dissout dans l'acide acétique bouillant et cristallise par le refroidissement sans décomposition, car un dosage d'azote dans le corps ainsi recristallisé fournit 16.7 %; 0.1764 gr. ayant donné 25.5 c.c. d'Az à 18° et 760 m.m.

Le poids moléculaire fut donc déterminé par voie ébullioscopique dans l'acide acétique.

0.3192 gr. en 15.63 gr. d'acide acétique élevèrent le point d'ébullition de ce dissolvant de 0.305°; 0.5276 en 15.63 de 0.484. Donc trouvé 169 et 176. Poids moléculaire calculé 170.

En essayant d'améliorer le rendement et d'éviter la décomposition nous avons chauffé l'éther méthylique à l'ébullition pendant toute une semaine mais il ne s'est formé que peu de l'acide et probablement une trace d'anhydride.

En chauffant à 150° en vase clos il s'est formé des cristaux dont la quantité semblait ne plus augmenter après deux jours; néanmoins nous avons continué le chauffage pendant 6 jours puis encore 10 heures à 180° mais encore

Digitized by Google

la majeure partie du produit consistait en acide et il ne s'est formé que très peu d'anhydride.

Nous avons obtenu un meilleur rendement en chauffant durant 3 fois 12 heures entre 230° et 240°. En traitant le produit comme il a été décrit plus haut 20 gr. d'α amino isobutyrate méthylique ont fourni 5 gr. d'anhydride α amino-isobutyrique.

Puisque l'α amino propionamide avait donné l'anhydride α aminopropionique en le chauffant, nous avons préparé aussi l'α amino-isobutyramide, dans l'espoir d'obtenir avec ce composé un meilleur rendement en anhydride α amino-isobutyrique; ce qui cependant n'a pas été le cas.

Pour obtenir l'amide susdite nous avons dissous l'éther méthylique dans dix fois son poids d'alcool éthylique, saturé d'ammoniaque à 0° et abandonné la solution à la température ordinaire durant trois jours. Après ce temps l'alcool et l'ammoniaque furent évaporés sous une pression réduite à 20 m.m. Le résidu fut placé dans un dessiccateur sur de la potasse et déposa de très beaux cristaux incolores, qui furent séparés du liquide mère et dissous dans le chloroforme. Par l'addition d'essence de pétrole à cette solution on obtint de nouveau les cristaux. Ils sont très solubles dans l'eau, l'alcool et le chloroforme, peu dans l'essence de pétrole. Leur point de fusion se trouve à 127°. Leur solution aqueuse a une réaction très alcaline. En voici l'analyse.

0.2008 gr. donnèrent 0.3464 gr. CO_2 et 0.1718 gr. H_2O.
0.1614 gr. „ 38.2 c.c. d'Az. à 18° et 769 m.m.
Donc trouvé: C 47.04 %; H 9.5 %; N 27.5 %.
Calculé pour $C_4H_{10}ON_2$: C 47.06; H 9.8; N 27.4.

C'est donc l'amide α amino-isobutyrique cherchée mais le rendement était très mauvais.

Comme il a été dit cette amide se fond à 127° et si l'on continue à chauffer, des cristaux se forment dans le liquide et il y a dégagement d'ammoniaque, mais la majeure partie distille sans décomposition car en la recristallisant elle a le point de fusion 127°. Ce qui reste dans le ballon

Digitized by Google

distillatoire s'est coloré et si on l'extrait par l'alcool, il en reste un corps cristallisé incolore, se sublimant sans se fondre quand on le chauffe, qu'on put recristalliser par l'acide acétique et qui eut les autres propriétés de l'anhydride α amino-isobutyrique. Cependant cette méthode de se procurer cet anhydride n'est pas avantageuse; aussi n'y avons nous pas eu recours.

Ayant préparé une certaine quantité de l'anhydride α amino-isobutyrique par l'éther méthylique nous l'avons soumis à l'action de l'acide azotique. Si dans une capsule en platine on verse de l'acide azotique réel sur l'anhydride et qu'on évapore au bain-marie jusqu'à siccité il n'y a pas de dégagement de gaz ni de vapeurs rutilantes, et l'on obtient comme résidu l'anhydride intact, ainsi qu'un dosage d'azote le fit voir.

Pour réussir dans la nitration nous avons dissous l'anhydride dans un mélange de 12 p. d'acide azotique réel et 5. p. d'anhydride acétique et chauffé jusqu'à dégagement de vapeurs rutilantes, puis nous avons refroidi la solution et après quelque temps nous l'avons versée sur de la glace pilée. Il s'en sépara un corps blanc qui fut recueilli sur un filtre, lavé à l'eau glacée puis séché à l'air.

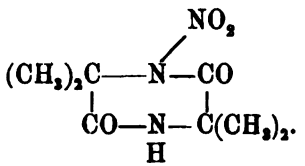
Ce corps qui est insoluble dans l'eau froide se dissout aisément dans l'alcool, l'éther, l'essence de pétrole, le chloroforme, le benzène et l'éther acétique. Recristallisé par le benzène et ensuite par l'éther il forme de longs prismes qui se fondent à 166° en dégageant des gaz.

L'analyse élémentaire démontra que c'est le dérivé mononitré.

0.1840 gr. donnèrent 0.3004 gr. CO_2 et 0.1006 gr. H_2O.
0.1682 gr. donnèrent 28.4 c.c. d'Az à 18° et 764 m.m.
Donc trouvé: C 44.52 %; H 6.07 %; Az 19.5 %.
Calculé pour $C_8H_{13}O_4N_3$: C 44.65; H 6.04; Az 19.5.

Le monitro-α amino-isobutyranhydride aura une formule analogue à celle du mononitroglycinanhydride c'est à dire:

Digitized by Google



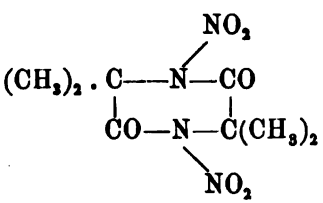
Il se dissout dans beaucoup d'eau chaude et en cristallise par le refroidissement en de fines aiguilles incolores qui ont le même point de fusion ou de décomposition 166°.

Les liquides mères desquels le dérivé mononitré s'est séparé fournirent par évaporation lente à l'air deux sortes de cristaux, les uns se présentant sous forme de longs prismes, les autres sous celle de rhomboèdres. A l'aide d'une pincette on réussit à les séparer. Le point de fusion des derniers se trouve être plus bas. Après quelques recristallisations dans l'éther leur point de fusion resta à 108° sans décomposition. La décomposition ne commence qu'à 135° environ et est tumultueuse à 150°.

L'analyse élémentaire fournit les chiffres suivants:

0.1612 gr. donnèrent 0.2169 gr. CO_2 et 0.638 gr. H_2O.
0.1504 gr. donnèrent 28.2 c.c. d'Az à 16° et 762 m.m.
Donc trouvé: C 36.69 %; H 4.39 %; Az 21.7 %.
Calculé pour $C_8H_{12}O_6N_4$: C 36.92; H 4.61; Az 21.5.

C'est donc le dérivé dinitré, le dinitro-α amino-isobutyranhydride auquel il faudra attribuer la formule



Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, l'essence de pétrole, le benzène, l'éther acétique etc.

Bouilli avec de l'eau pendant une demi-heure il ne se dissout pas et ne change pas. Après ce temps il avait encore le même point de fusion.

Digitized by Google

En traitant le dérivé mononitré à nouveau par le mélange d'acide azotique réel et d'anhydride acétique il s'est transformé en dérivé dinitré. On obtient exclusivement le dérivé dinitré lorsqu'on emploie un mélange de 20 p. d'acide azotique réel et de 7 p. d'anhydride acétique et qu'on chauffe jusqu'à un fort dégagement de vapeurs rouges; puis on verse dans l'eau froide, on recueille le précipité, on le lave, le séche et le cristallise par l'éther. Le rendement est quantitatif.

On voit donc que la nitration est plus difficile avec l'anhydride α amino-isobutyrique qu'avec le glycinanhydride et aussi que le dérivé dinitré du premier est moins facilement attaqué par l'eau que celui du dernier. La cause dans les deux cas peut être d'ordre stérique, ainsi qu'on l'a remarqué autrefois quand il est question du groupe isopropyle attaché soit au carbone soit à l'azote [1]).

Chez le dinitro-glycinanhydride et encore plus chez le dinitroalanineanhydride la décomposition, tant par l'eau que par les alcalis, peut donner lieu à la formation d'acide azoteux, ce qui n'est plus le cas pour les dérivés nitrés de l'anhydride α amino isobutyrique. Aussi trouve l'on l'acide azoteux dans la décomposition des deux premiers et surtout chez le second.

On aura remarqué aussi que les points de fusion s'abaissent, celui du dinitroglycinanhydride étant 146°, celui du dinitro-alanineanhydride 136° et celui du dinitro α amino-isobutyranhydride 108°. Ce qui s'accorde avec une règle donnée par l'un de nous il y a dix ans [2]).

Acétylation.

En chauffant le glycinanhydride avec dix fois son poids d'anhydride acétique il se dissout à la fin en quelques

[1]) Ce „Recueil", **4**, p. 396, 397, 399; **24**, p. 410 et 411.
[2]) Ce „Recueil", t. **16**, p. 139.

Digitized by Google

heures. Par le refroidissement il ne s'en sépara rien. On distilla alors les deux tiers de l'anhydride acétique et on laissa refroidir. Il ss déposa un corps solide, qui fut séparé par filtration. Ce corps se dissout aisément dans l'alcool chaud et en cristallise en de très fines aiguilles. Puisqu'elles étaient un peu colorées on les a recristallisées dans l'alcool et décolorées par le noir animal. On les obtint alors incolores et d'un point de fusion constant à 102°.

L'analyse démontra que c'était le dérivé diacétylique.

0.2130 gr. donnèrent 0.3772 gr. CO_2 et 0.0958 H_2O.
0.1834 gr. donnèrent 23 c.c. d'Az à 19°5 et 755 m.m.
Donc trouvé: C 48.29 %; H 4.99 %; Az 14.2 %.
Calculé pour $C_8H_{10}O_4N_2$: C 48.48; H 5.05; Az 14.14.

Le diacétylglycinanhydride est très soluble à chaud dans l'eau et dans l'alcool, dans le chloroforme, l'éther acétique et l'éther.

L'alanineanhydride traité comme le glycinanhydride se comporte de la même façon, seulement par le refroidissement de l'anhydride acétique il s'en sépara un peu d'alanineanhydride non attaqué. En concentrant la solution jusqu'au tiers il en cristallisa un autre corps qui fut séparé par filtration à la trompe. Ce corps est très soluble dans l'alcool absolu bouillant et cristallise par le refroidissement en de belles aiguilles luisantes. Par recristallisation le point de fusion resta constant à 132°.

L'analyse démontra que c'était le dérivé diacétylique.

0.1822 gr. donnèrent 0.3542 gr. CO_2 et 0.0984 H_2O.
0.1664 gr. „ 18.2 c.c. d'Az à 18° et 760 m.m.
Donc trouvé: C 53.18 %; H 6.— %; Az 12.63 %.
Calculé pour $C_{10}H_{14}O_4N_2$: C 53.09; H 6.19; Az 12.39.

Le diacétylalanine anhydride se dissout aisément dans l'eau chaude et en cristallise par le refroidissement. Il se dissout dans l'éther, mieux dans le chloroforme et l'éther acétique, mais dans tous les dissolvants moins que le diacétyle glycinanhydride.

Digitized by Google

L'anhydride α amino-isobutyrique bouilli avec dix fois son poids d'anhydride acétique ne s'est pas dissout en huit heures. Alors on y ajouta de l'acétate de sodium fondu, mais après encore huit heures d'ébullition, l'anhydride n'avait pas encore disparu. En traitant par l'eau on obtint un corps insoluble qui fut recristallisé dans l'acide acétique et avait alors toutes les propriétés de l'anhydride α amino-isobutyrique, ce qui fut confirmé par un dosage d'azote, qui fournit 16.6 %. 0.1684 gr. ayant donné 24.6 c.c. à 21° et 764 m.m.

Beaucoup restait dissous dans l'eau contenant l'acide acétique et l'acétate de sodium; on évapora cette solution à siccité et l'on épuisa le résidu par le chloroforme bouillant qui dissout l'acétate acide de sodium et non l'anhydride α amino-isobutyrique.

Une autre expérience dans laquelle on fit bouillir l'anhydride avec le chlorure d'acétyle pendant plusieurs heures n'eut pas un meilleur succès; puis qu'il ne s'était pas dissout on filtra et on lava l'anhydride avec l'alcool et l'éther puis on y dosa l'azote. 0.1764 gr. donnèrent 25.4 c.c. d'Az à 16° et 757 m.m. donc trouvé: 16.7 % d'Az, calculé 16.6.

L'anhydride n'est donc pas attaqué.

On voit que l'acétylation rencontre des difficultés analogues à celles que nous avons eues dans la nitration (voir p. 204) et qui sans doute sont d'ordre stérique [1]).

Ce travail est encore bien incomplet mais c'est par le départ de M. Friedmann que nous avons résolu de publier les résultats acquis jusqu'ici.

Leide, Novembre 1907. *Lab. de chim. org. de l'Univ.*

---

[1]) Tout récemment M. E. Fischer, „Ber." 41, p. 889, donne aussi des exemples d'empêchement stérique par le groupe isopropyle, sur lequel l'un de nous a déjà attiré l'attention en 1885, seulement il est bon de remarquer que chez les corps, dont nous avons traité ici, l'azote semble avoir aussi sa part dans l'empêchement.

Digitized by Google

Etudes sur les six acides dinitrobenzoïques,

PAR M. H. A. SIRKS.

Introduction.

V. MEYER découvrit en 1894 que l'acide mésitylènecarbonique ne peut être éthérifié de la manière ordinaire, c'est à dire au moyen d'alcool et de gaz chlorhydrique. Cette découverte fut le point de départ d'un grand nombre de recherches, faites d'abord par lui et ses élèves, ensuite par d'autres savants. Ces recherches ont abouti à la loi de l'éthérification des acides aromatiques bien connue, en vertu de laquelle les acides aromatiques, ayant deux groupes vicinaux au carboxyle, montrent la même particularité que l'acide mésitylènecarbonique. Les recherches de V. MEYER et de ses élèves étaient de nature qualitative. Ils ne mesurèrent pas la vitesse de l'éthérification, mais ils se bornèrent à rechercher, pour une série d'acides et dans les mêmes conditions d'expérience, si une formation d'éther composé avait lieu.

Ce fut M. H. GOLDSCHMIDT qui comprit qu'une connaissance plus exacte de ces phénomènes pouvait seule être acquise par une comparaison quantitative du degré de l'éthérification de différents acides. Il détermina donc la vitesse de l'éthérification pour un assez grand nombre d'acides aromatiques (pour la plupart monosubstitués) dans des conditions analogues.

Digitized by Google

Comme il semblait fort intéressant d'étudier ces vitesses pour une série d'acides isomères, tels que les six acides dinitrobenzoïques, M. Holleman me proposa de faire une recherche de ce genre. On pourrait alors constater, mieux qu'on ne l'a fait jusqu'ici, quelle influence exerce la position relative des groupes nitro sur la formation de l'éther. Il était également important de comparer les constantes de vitesse avec d'autres propriétés de ces acides, surtout avec leur conductibilité pour le courant électrique en solution étendue.

Ce travail se compose donc des parties suivantes:

I. Préparation des six acides dinitrobenzoïques.
II. Vitesse d'éthérification de ces acides.
III. Leur conductibilité électrique.
IV. Quelques autres constantes physiques de ces acides.

I. *Préparation des six acides dinitrobenzoïques.*

Tous ces acides sont déjà connus, quoique la préparation de quelques-uns d'entre eux soit fort longue.

L'acide symétrique 1.3.5 (1 est toujours le groupe carboxyle) s'obtient facilement en partant de l'acide benzoïque. Les autres furent préparés par l'oxydation des dinitrotoluènes correspondants. De ces combinaisons les isomères 2.4 et 2.6 ($CH_3 = 1$) sont des produits du commerce; les autres (3.4, 3.6 et 2.3) s'obtiennent par la nitration du m-nitrotoluène que la maison de Haen vend à l'état de grande pureté à prix modéré. Je commence donc par la description de la méthode suivie pour obtenir les dinitrotoluènes 3.4, 3.6 et 2.3.

Préparation du dinitrotoluène 3.4.

Vu que Beilstein et Kuhlberg [1]) mentionnent, que par la nitration du m. nitrotoluène il se forme principalement du dinitrotoluène 3.4, j'ai exécuté cette nitration et

[1]) A. 155, 25.

Digitized by Google

examiné quels sont les produits accessoires qui se forment. Avec le m. nitrotoluène technique de DE HAEN, qui se trouvait être à peu près chimiquement pur (p. d. f. 16°), quelques expériences provisoires faites avec des mélanges nitro-sulfuriques de différente composition m'ont prouvé que l'introduction d'un groupe nitro se fait le mieux de la manière suivante.

Dans un matras d'un demi-litre on introduit un mélange de 80 c.c. d'acide sulfurique à 100 %, 25 c.c. d'acide nitrique, p. sp. 1.4, et 33 c.c. d'acide nitrique, p. sp. 1.5, que l'on place ensuite dans un bain-marie à la température de ± 50°. Tandis que le contenu du matras est tenu en mouvement par un agitateur, on verse à l'aide d'un entonnoir à robinet, et avec une vitesse telle que la température dans le matras reste au-dessous de 80°, 100 grammes de m. nitrotoluène. Après cette opération qui prend environ 10 minutes, on verse le contenu du matras dans un gobelet contenant environ un litre et demi d'un mélange d'eau et de glace. Le produit de la nitration, jaune et huileux, est lavé immédiatement dans un entonnoir à robinet, d'abord plusieurs fois avec de l'eau, et enfin avec une solution étendue de bicarbonate de soude.

Le produit ainsi purifié, pesant à l'état humide environ 125 gr., abandonné à lui-même, devient déjà partiellement solide à la température ordinaire et plus rapidement encore à 0°. En essorant à la trompe on peut débarrasser le produit solide de l'huile et le purifier en le soumettant à la cristallisation en solution alcoolique. On obtient alors des aiguilles d'un jaune clair, qui fondent à 59° ou à 60°, et qui par cela même ainsi que par leur transformation par l'oxydation en acide dinitrobenzoïque 3.4 (p. d. fus. 163°—164°) présentent le caractère du dinitrotoluène 3.4.

L'examen du résidu liquide du produit de la nitration (± 90 gr.) donna les résultats suivants. M. GRELL [1]),

[1]) Thèse. Tubingue 1895, p. 10.

Digitized by Google

qui effectua la nitration du m. nitrotoluène en l'agitant avec de l'acide nitrique concentré, tâcha de séparer le produit de la nitration dans ses parties composantes en le soumettant à la distillation dans un courant de vapeur d'eau. Il n'y réussit pas; il put seulement effectuer ainsi la séparation d'un produit huileux qui passa le premier, et d'une fraction qui se sépara en aiguilles, se composant manifestement de 3.4 dinitrotoluène.

Dans la liqueur distillée il croit avoir démontré la présence du dinitrotoluène symétrique, vu que par l'oxydation du produit liquide avec de l'acide nitrique un acide fondant à 203° prit naissance. Suivant M. Grell la liqueur contint en outre du dinitrotoluène 3.4.

Je ne me suis pas servi de cette méthode pour obtenir une séparation; les dinitrotoluènes sont peu volatils, ainsi que je l'ai constaté; pour les quantités de produit nitré que j'avais entre les mains le traitement avec de la vapeur d'eau, ou avec de la vapeur d'eau surchauffée, m'aurait coûté trop de temps. J'observai cependant que le produit liquide de la nitration se laissait fort bien distiller à pression réduite; j'essayai donc d'effectuer une séparation par fractionnement dans le vide au moyen de l'appareil de Brühl [1]).

Le produit liquide de la nitration, obtenu en essorant à la trompe le dinitrotoluène 3.4, qui s'était séparé à l'état solide, fut transvasé dans un matras de 300 c.c. muni d'un tube latéral placé fort bas et d'un thermomètre; ensuite le matras fut adapté au récipient et j'évacuai à la trompe.

Quand la pression dans l'appareil eut atteint ± 15 m.m., le mélange fut porté à l'ébullition dans un bain d'air; la température s'éleva alors à 175°. Le distillatum fut recueilli en cinq fractions à peu près égales; la dernière fraction passa au-dessus de 200° et se solidifia vite; la quatrième fraction se figea aussi par le refroidissement. En essorant à la trompe, ce produit solide fut débarrassé autant que

[1]) B. 21, 3339.

Digitized by Google

possible de l'huile qui fut de nouveau soumise à la distillation, de même que les trois premières fractions liquides. On obtint ainsi encore à quelques reprises un produit solide, passant à la plus haute température, qui fut recristallisé dans de l'alcool chaud. C'était, de même que le produit obtenu précédemment, du dinitrotoluène 3.4, qui semble donc en effet se former en grande quantité dans la nitration du m. nitrotoluène, et possède le plus haut point d'ébullition des isomères obtenus. Le dinitrotoluène obtenu par fractionnement pesait environ 30 gr., de sorte que, en prenant comme point de départ 100 gr. de m. nitrotoluène, on peut isoler en tout ± 65 gr. de ce produit dinitré.

Préparation des dinitrotoluènes 2.3 et 2.5.

Les fractions restantes ne se solidifiant pas par le refroidissement, bien qu'elles eussent été débarrassées pour la plus grande partie du 3.4 dinitrotoluène, il était probable qu'elles contenaient, outre un peu de dinitrotoluène 3.4, encore plus d'un des autres isomères, dont la formation est théoriquement possible par la nitration du m. nitrotoluène, savoir le 2.3, le 3.6, et le 3.5 dinitrotoluène.

Si l'on tient compte de ce que la présence de 1 % d'un isomère dans les nombreux cas, examinés par M. Holleman, provoque une dépression d'environ 0.5° du point de fusion, alors le fait que l'huile ne se solidifie que sous 0° et fond de nouveau à une légère élévation de température, tandis que les isomères purs ne fondent qu'à 60° et plus, ce fait dis-je ne peut s'expliquer par la présence dans l'huile de quantités relativement minimes du dinitrotoluène 3.4 à côté d'un seul autre composé comme masse principale; il faut donc supposer qu'elle se compose d'un système ternaire.

Cette supposition se confirma bientôt par le fractionnement; en réunissant autant que possible les parties qui passent aux mêmes températures, et en les fractionnant de nouveau, elles se solidifièrent soit en les refroidissant, soit

Digitized by Google

aussi lentement à la température ambiante, et l'on put, en essorant à la trompe — en employant au besoin un entonnoir entouré de glace — et par cristallisation dans l'alcool, obtenir un produit à peu près blanc, qui fondait à 60° et n'était pas identique au nitrotoluène 3.4, car, mélangé à celui-ci, il devenait liquide à une température beaucoup plus basse.

Ce fait et l'oxydation, qui fournit un acide dinitrobenzoïque fondant à 201°, prouvent que j'avais entre les mains le 2.3 dinitrotoluène. En poursuivant le fractionnement, combiné avec le refroidissement des fractions, il était possible de séparer de la partie restée liquide encore plus de dinitrotoluène 2.3. Les fractions passant à la plus haute température déposèrent à la température ambiante un produit cristallin, qui fut isolé en essorant et recristallisé dans l'alcool. La couleur de ces cristaux était jaune clair, leur point de fusion était environ à 51°; ils provoquèrent, mêlés à du 3.4 ou 2.3 dinitrotoluène, un abaissement très considérable du point de fusion, tandis que par oxydation se forma l'acide dinitrobenzoïque 2.5, fondant à 177°.

Le dinitrotoluène 2.5 formait donc le troisième composant du produit de la nitration du m. nitrotoluène; pour l'obtention des trois acides dinitrobenzoïques qui peuvent se former par oxydation des dinitrotoluènes en question, la voie était par conséquent tracée.

Les opérations décrites furent donc reprises sur une plus grande échelle; une quantité de 500 gr. de m. nitrotoluène fut nitrée à la fois. Le produit de la nitration donna déjà par le refroidissement une quantité de dinitrotoluène 3.4 suffisante pour l'oxydation.

Pour arriver plus rapidement à la séparation des dinitrotoluènes 2.3 et 2.5, le résidu liquide du produit de la nitration fut distillé directement dans le vide, et recueilli en deux parties; avec la fraction au point d'ébullition inférieur seulement, qui contenait donc le moins de dinitrotoluène 3.4, la séparation des isomères fut poursuivie.

Après qu'on eût obtenu ainsi plusieurs fois une quantité

Digitized by Google

de 2.3 et de 2.5 dinitrotoluène, il resta finalement un résidu liquide qui, ni par fractionnement ni par congélation, ne put être séparé dans ses composants et qui provisoirement fut mis de côté.

Pour ce qui concerne les quantités relatives des trois isomères trouvés dans le produit de la nitration du m. nitrotoluène, on peut conclure avec certitude, quoique des dosages quantitatifs n'eussent pas eu lieu, qu'il se compose pour plus de la moitié de dinitrotoluène 3.4, tandis que le dinitrotoluène 2.3 semble s'y trouver en quantités plus grandes que l'isomère 2.5, dont l'isolation en quantité suffisante donna le plus de peine.

Il n'est pas impossible que dans le résidu liquide, qui ne fut pas examiné davantage, se trouve un peu de dinitrotoluène 3.5, le quatrième isomère théoriquement possible, toutefois dans ce cas en quantité très inférieure.

Que Grell [1]) l'ait rencontré dans le produit obtenu par la nitration du m. nitrotoluène est chose douteuse, car en premier lieu il ne l'a pas isolé et ensuite l'obtention d'un acide par oxydation du produit de la nitration, acide qui selon lui fondait à 203°, ne peut servir de preuve concluante, vu que le point de fusion de l'acide dinitrobenzoïque 2.3 (201°) n'en diffère que fort peu. Il ne me semble pas impossible en effet, qu'il ait eu entre les mains ce dernier acide, sans toutefois le reconnaître comme tel.

Appendice. Préparation du dinitrotoluène 3.5 symétrique.

Quoique je n'en eusse pas besoin pour la préparation de l'acide dinitrobenzoïque 3.5, que l'on peut obtenir plus simplement d'une autre manière, je préparai pourtant une petite quantité de dinitrotoluène symétrique, afin de pouvoir comparer les six isomères.

Comme point de départ on prit la p. toluidine, dont on

[1]) Thèse Tubingen 1895, p. 17.

Digitized by Google

tritura 107 gr. avec 90 c.c. d'acide acétique glacial, pour ajouter ensuite lentement en agitant 120 gr. d'anhydride acétique de 87 %, et chauffer enfin pendant une heure au bain-marie bouillant. La masse à moitié solide fut portée dans ± 1 L. d'eau, essorée à la trompe, bien broyée et mélangée avec de l'eau pour être encore une fois filtrée et lavée en essorant à la trompe. Ce p. acéttoluide fut ensuite nitré selon la prescription de Beilstein [1]). A cet effet on en mélangea lentement, en agitant et en refroidissant avec un mélange de glace et de sel marin, 50 gr. avec 200 c.c. d'acide nitrique p. s. 1.5, la température restant au-dessous de 10°. Le produit de la nitration fut porté dans de l'eau glacée, essoré et séché; il pesait 60 gr. Une petite quantité fut recristallisée dans l'alcool et fondait alors à 189° environ, point de fusion du dinitro-p-acéttoluide 3.5.

L'élimination du groupe amido fut exécutée de la façon suivante:

10 gr. de dinitro-p-acéttoluide furent dissous dans 23 c.c. d'acide sulfurique de 100 %, chauffés pendant 20 minutes de 110° à 120° et après refroidissement versés dans 150 c.c. d'alcool pur; on ajouta ensuite 3½ gr. d'azotite de sodium solide. Ce mélange fut alors chauffé au réfrigérant ascendant sur un bain-marie jusqu'à ce que le dégagement de l'azote fût terminé, après quoi la masse fut versée dans 1 L. d'eau et soumise à la distillation par la vapeur.

D'abord l'alcool passa, puis une combinaison jaune, qui se figea dans le réfrigérant et qui, cristallisée dans le benzène et distillée dans le vide, fondait à 93°, point de fusion du dinitrotoluène 3.5. Le rendement s'élevait à 50% de la quantité théorique.

Pour les points de solidification corrigés des six dinitrotoluènes furent trouvées les températures suivantes:

3.4;	3.5;	2.3;	2.5;	2.6;	2.4
58°.3	92.6	59.3	50.2	65.2	70.1

[1]) A. 158, 341.

Digitized by Google

Pour les poids spéc. à 111°, corrigés pour le vide et pour la dilatation du verre des picnomètres, on trouva:

3.4;	3.5;	2.3;	2.5;	2.6;	2.4
1.2594	1.2772	1.2625	1.2820	1.2833	1.2860

Préparation des acides dinitrobenzoïques.

I. *Préparation de l'acide dinitrobenzoïque* 3 5.

Les prescriptions pour la préparation de cet acide [1]) ne me satisfaisant pas, j'ai suivi une autre méthode qui est simple et donne un rendement à peu près égal au poids de l'acide benzoïque employé. Voici comment j'ai opéré: 20 gr. d'acide benzoïque furent dissous dans 33 cM³. d'acide nitrique, p. sp. 1.52. A cette solution on ajouta 100 gr. d'acide sulfurique concentré. On chauffa au bain-marie pendant 12 heures. Après refroidissement on versa le tout dans de l'eau glacée. Le produit obtenu fondait encore partiellement en le faisant bouillir avec de l'alcool; ce n'était donc pas encore de l'acide dinitrobenzoïque pur. Son poids était de 19 gr. Il fut porté de nouveau dans un mélange des acides nitrique et sulfurique, comme je viens de le décrire. En versant dans de l'eau après un chauffage de 12 heures, on obtint un produit qui, recristallisé dans de l'eau chaude, se présente sous la forme de beaux cristaux qui sont, selon leur point de fusion et leur titre, de l'acide dinitrobenzoïque 3 . 5 pur. Rendement 19 gr.

J'ai opéré aussi avec de plus grandes quantités en une fois, ce qui était sans ancun inconvénient.

II. *Préparation de l'acide dinitrobenzoïque* 2 . 4.

Comme je l'ai déjà dit, le dinitrotoluène 2 . 4 était disponible en grandes quantités; restait à trouver une

[1]) A. **221**, 73 Hübner; Z. **1870**, 641 Muretow; B. **29**, 1800 Shukoff.

Digitized by Google

méthode d'oxydation propre à la préparation de l'acide correspondant.

L'oxydation du dinitrotoluène 2.4 fut soumise à un examen systématique pour trouver les conditions les plus avantageuses. Il en résulta que le mélange d'acide chromique ou une solution d'acide chromique dans de l'acide acétique glacial ne pouvaient être employées; dans le premier cas l'action était nulle, tandis que dans le second une combustion presque totale du corps nitré avait lieu. En chauffant le corps nitro avec de l'acide nitrique dans des tubes scellés, ou en le faisant bouillir avec cet acide dans un vase ouvert, on obtint également des résultats peu satisfaisants Par contre par l'oxydation avec du permanganate de potasse en solution sulfurique concentrée une quantité assez considérable d'acide dinitrobenzoïque se forma, tandis que la combustion totale diminuait, de sorte que dorénavant la méthode fut suivie, qui je puis décrire ainsi.

Dans un matras de 2 L. on introduisit 91 gr. de dinitrotoluène 2.4 avec 800 c.c. d'eau et 400 c.c. d'acide sulfurique brut concentré. La masse, devenue chaude, fut mélangée rapidement par un agitateur; le dinitrotoluène fondu se dissolvait en partie; le reste flottait en fines gouttelettes dans le liquide. Ensuite on ajouta par un entonnoir à tube large, qui se trouva dans le goulot du matras à côté de l'agitateur et d'un thermomètre, 158 gr. de permanganate de potasse en petites quantités et avec une telle rapidité, en agitant continuellement, que la température qui était primitivement de 75° environ restait stationnaire par la chaleur de la réaction. Le permanganate se décolora rapidement et il se sépara une grande quantité de peroxyde de manganèse. Après que le tout eut été ajouté et qu'on eut agité encore pendant quelque temps, la masse fut versée dans un gobelet. Après refroidissement la substance cristalline surnageante,se composant pour la plus grande partie de dinitrotoluène inaltéré, fut enlevée, et provisoirement mise de côté. Le reste fut filtré à la

Digitized by Google

trompe. Le peroxyde de manganèse resté sur le filtre fut débarrassé avec de l'alcool chaud du dinitrotoluène et de l'acide formé. Après distillation de l'alcool, le résidu fut joint à ce qui fut obtenu par extraction du filtratum du peroxyde de manganèse avec de l'éther et par distillation de ce dissolvant.

Ces résidus furent pulvérisés ensemble avec la substance cristalline citée plus haut, et agités avec une solution de bicarbonate de soude, qui fut ajoutée jusqu'à réaction alcaline; il se forma un mélange jaune brun de dinitrotoluène non dissous et du sel sodique de l'acide dinitrobenzoïque 2.4, qui se trouvait en dissolution. On filtra; le filtratum donna en acidulant avec de l'acide chlorhydrique un précipité qui, après filtration, lavage, et séchage se composait de 13 gr. d'acide dinitrobenzoïque 2.4 qui, d'abord jaune, donna après quelques recristallisations dans l'eau bouillante des lames cristallines presque blanches, fondant à 179°. 65 Gr. de dinitrotoluène furent recouvrés, quantité qui par de nouvelles extractions avec de l'alcool aurait probablement pu être augmentée.

On pourrait supposer qu'en employant une plus grande quantité de permanganate on obtiendrait plus d'acide dans une opération. Or, en augmentant la quantité du permanganate pour une quantité déterminée de dinitrotoluène, la rendement décroît, parce que l'acide formé est aussi attaqué par le permanganate. Des expériences répétées ont démontré, que les quantités nommées sont les meilleures, aussi pour ce qui concerne la concentration et la quantité relative de l'acide sulfurique employé: ceci est également valable pour les méthodes d'oxydation des autres dinitrotoluènes, qui seront communiquées après.

III. *Préparation de l'acide dinitrobenzoïque* 2.6.

Pour obtenir cet acide le dinitrotoluène 2.6 de Kahlbaum, qui n'était pas tout à fait pur, fut soumis au même

Digitized by Google

traitement que celui qui a été décrit en dernier lieu pour l'isomère 2 . 4.

Toutefois on fit usage ici d'un appareil d'extraction qui avait été employé plusieurs fois par M. Eykman pour l'extraction de grandes quantités de liquide.

Dans la fig. 1 A représente une bouteille de 10 L., dans laquelle est placé un tube H F, allant jusqu'au fond et dont l'extrémité inférieure latérale est perforée de petits trous. Ce tube est entouré d'un tube plus large, plongeant seulement dans la partie supérieure de A et qui est muni d'un tube latéral, qui passe par le bouchon fermant le matras B. Le tube extérieur est un peu plus

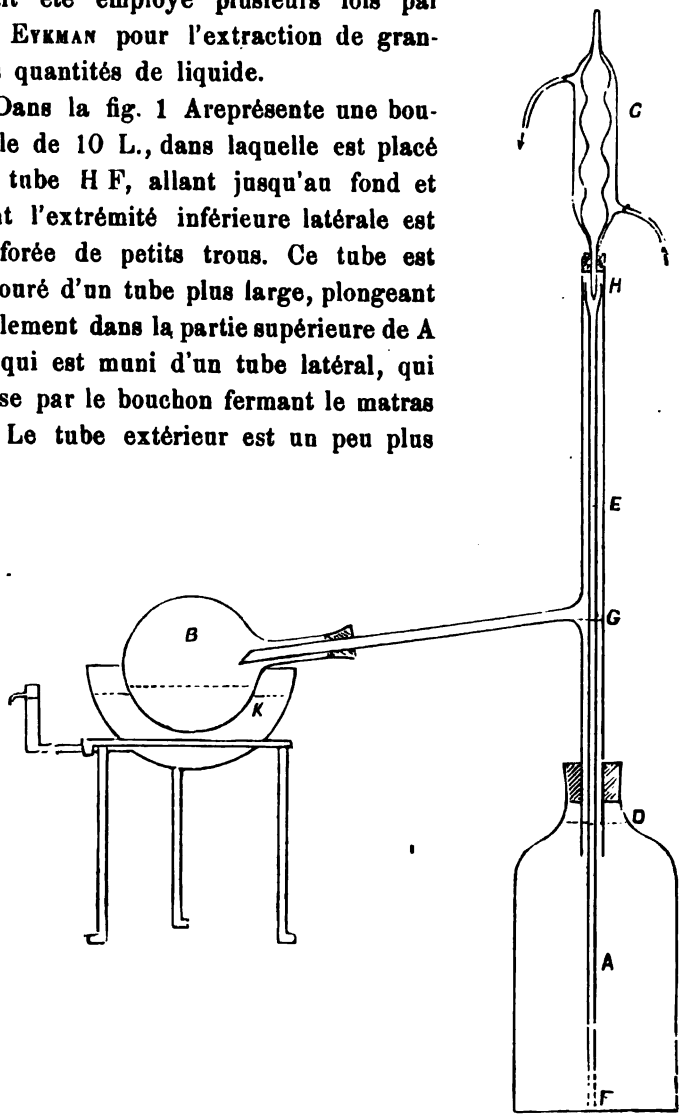


Fig. 1.
Appareil d'extraction.

Digitized by Google

long par le haut que le tube H F, et porte un bouchon qui permet le passage au tube d'un réfrigérant C; celui-ci aboutit dans l'élargissement en forme d'entonnoir H de H F. On remplit A jusqu'à D avec la substance qui doit être extraite, et on porte de l'éther en ébullition dans B à l'aide du bain-marie K; la vapeur d'éther s'échappant alors par le tube extérieur se condense dans le réfrigérant C et tombe en gouttelettes dans H F. Lorsque l'éther a rempli celui-ci jusqu'à une certaine hauteur, par exemple jusqu'à E, la pression de la colonne d'éther E F équilibre la pression exercée en A et à mesure que plus d'éther s'assemble dans le tube, il s'echappe par F, il sature le contenu de A et enfin s'élevant au-dessus du niveau D, il remplit la bouteille et ensuite le tube extérieur jusqu'à G. Alors l'éther chargé des parties extraites passe dans B, de sorte que A s'appauvrit et que B s'enrichit des matières qui étaient à extraire.

Cet appareil rendit d'excellents services dans la préparation de l'acide dinitrobenzoïque 2 . 6. L'oxydation du toluène correspondant avec du permanganate de potasse et de l'acide sulfurique était encore plus difficile que celle de l'isomère 2 . 4. En employant 91 gr. de dinitrotoluène 2 . 6 on obtint à peine 6 gr. d'acide. La plus grande partie restait intacte. Pour obtenir une quantité suffisante de cet acide, on dut oxyder de grandes quantités de dinitrotoluène; l'extraction des grandes quantités de peroxyde de manganèse qui contiennent l'acide formé, fut bien simplifiée en opérant de la manière suivante:

Après avoir traité 8 fois 91 gr. de dinitrotoluène 2 . 6 en solution sulfurique avec du permanganate de la manière décrite pour le dinitrotoluène 2 . 4, le dinitrotoluène surnageant fut éloigné. Le mélange restant, qui contenait donc, outre l'acide sulfurique et le peroxyde de manganèse, du dinitrotoluène et l'acide cherché, fut introduit dans la bouteille de 10 L. de l'appareil décrit et soumis à l'extraction par l'éther. Une fois mis en action l'appareil put être

Digitized by Google

abandonné à lui-même pendant tout le jour. Après quelques jours de travail, on refroidit le matras contenant l'éther et l'on versa, après avoir éloigné le réfrigérant, de l'eau dans le tube intérieur, ce qui avait pour effet de chasser tout l'éther de l'appareil dans le matras. Le matras fut alors détaché de l'appareil et l'éther distillé. Le résidu, se composant d'un mélange de dinitrotoluène 2 . 6 et de l'acide correspondant, fut séparé dans ses parties composantes par du bicarbonate; le dinitrotoluène, déjà mis de côté avant l'extraction, et dans lequel se trouvait aussi un peu d'acide dinitrobenzoïque, fut traité de la même manière.

Dans l'oxydation de 728 gr. de dinitrotoluène 2 . 6, effectuée de la manière décrite, 616 gr. de ce corps furent regagnés. L'acide isolé pesait 52 gr.

Comme on n'avait pas pris comme point de départ un dinitrotoluène 2 . 6 chimiquement pur, l'acide dinitrobenzoïque obtenu ne l'était pas non plus et montrait même encore après plusieurs recristallisations un point de fusion, qui était trop bas de plusieurs degrés. Un moyen simple et efficace pour débarrasser l'acide de ses impuretés qui sont très probablement de minimes quantités d'isomères est le suivant. En traitant l'acide dinitrobenzoïque impur avec de l'alcool et de l'acide chlorhydrique, l'isomère 2 . 6 seul n'est pas transformé en éther (loi de Victor Meyer). L'acide impur fut traité à chaud pendant quelques heures avec de l'alcool absolu contenant de l'acide chlorhydrique; après que l'alcool fût distillé on ajouta au résidu une solution de bicarbonate, dans laquelle l'acide 2 . 6 se dissout. On sépara par filtration la quantité minime insoluble d'impuretés, et l'on précipita de la solution avec de l'acide chlorhydrique l'acide dinitrobenzoïque 2 . 6 blanc et pur. La purification atteinte de cet acide était évidente par l'élévation remarquable du point de fusion, qui se fixait déjà à 202° après une recristallisation par l'eau chaude, tandis que pour l'acide tout à fait pur le point de fusion doit être fixé à 202°—203°.

Digitized by Google

Préparation des acides dinitrobenzoïques 3.4, 2.3 et 3.6.

Les quantités des trois dinitrotoluènes obtenus du m. nitrotoluène étant limitées, surtout celles des dinitrotoluènes 2.3 et 3.6, et l'oxydation devant être effectuée avec le moins de pertes possible, on choisit un autre chemin pour obtenir les acides correspondants, que celui qui avait été suivi pour l'oxydation des dinitrotoluènes 2.4 et 2.6.

Une méthode assez propre pour l'oxydation de quantités relativement petites des dinitrotoluènes consiste dans leur traitement pendant un temps assez long avec de l'acide nitrique fort à température élevée. Comme nous l'avons déjà remarqué en parlant de l'acide dinitrobenzoïque 2.4, une courte ébullition des dinitrotoluènes avec de l'acide nitrique ne cause pas une oxydation suffisante; un chauffage prolongé pendant plusieurs jours donnait cependant le résultat désiré.

La rapidité avec laquelle cette oxydation s'effectue n'est pas la même pour tous les dinitrotoluènes. Avec le dinitrotoluène 3.4 le résultat suivant fut obtenu.

Dans un matras à long col on fit bouillir 50 gr. de dinitrotoluène 3.4 avec 75 c.c. d'acide nitrique p. s. 1.5 pendant quatre fois vingt-quatre heures; le mélange fut ensuite évaporé dans une capsule, jusqu'à ce que l'acide nitrique fût éloigné; le résidu fut pulvérisé, mélangé avec une solution de bicarbonate et ensuite filtré. Sur le filtre reste du dinitrotoluène inaltéré, tandis que dans le filtratum un précipité blanc d'acide dinitrobenzoïque 3.4. se forma en ajoutant de l'acide chlorhydrique. On en obtint 16 gr., tandis que le dinitrotoluène regagné pesait 33 gr. Pour purifier entièrement l'acide on dut le recristalliser plusieurs fois dans l'alcool avec addition d'un peu de noir animal: il fondait ensuite à 163°.

Pour le dinitrotoluène 2.3 l'oxydation s'effectua plus lentement; on essaya de l'accélérer en portant le liquide à

Digitized by Google

l'ébullition sous pression augmentée. Le col très long du matras d'ébullition fut à cet effet recourbé en bas et débouchait dans un tube, dans lequel se trouvait une colonne d'acide sulfurique concentré jusqu'à une hauteur de ± 1 M. L'oxydation fut bien plus ou moins accélérée de cette façon, mais par contre on rencontrait ce désavantage, que l'appareil monté de cette façon exige beaucoup plus de surveillance que quand l'ébullition s'effectue sous pression ordinaire, auquel cas il n'est presque pas nécessaire de s'en occuper.

Le résultat de l'oxydation du dinitrotoluène 2.3 sous pression ordinaire était le suivant: en faisant bouillir 50 gr. pendant une semaine avec 100 c.c. d'acide nitrique p. s. 1.5, 12.5 gr. d'acide dinitrobenzoïque furent obtenus, tandis que 33 gr. de dinitrotoluène furent regagnés. L'acide dinitrobenzoïque 2.3 fond après recristallisation à 201°.

Enfin le dinitrotoluène 2.5 s'oxydait plus ou moins comme l'isomère 3.4. Ainsi par exemple 50 gr. de dinitrotoluène 2.5 donnèrent, après avoir été bouillis pendant 4 jours avec 100 c.c. d'acide nitrique p. s. 1.45, 17.5 gr. d'acide dinitrobenzoïque 2.5; plus de 25 gr. de dinitrotoluène restèrent inaltérés. L'acide dinitrobenzoïque 2.5 fondait après purification à 177° [1]).

Pour les points de solidification corrigés des six arides dinitrobenzoïques on trouva:

3.4;	3.5;	2.3;	2.5;	2.6;	2.4
163°.3	206.8	204.1	179.0	206.4	180.9

---

[1]) Les trois autres dinitrotoluènes furent soumis également à l'oxydation avec de l'acide nitrique. On trouva qu'ils étaient transformés aussi plus ou moins facilement dans les acides correspondants. Le dinitrotoluène 2.6 n'est attaqué que lentement, l'isomère 2.4 se comporte à peu près de même que les dinitrotoluènes 2.5 et 3.4, tandis que le dinitrotoluène symétrique est oxydé remarquablement vite en donnant l'acide correspondant.

Digitized by Google

Appendice.

Vu que les acides dinitrobenzoïques se prêtent moins bien à la détermination du poids spécifique à cause de leur point de fusion élevé, on choisit pour fixer cette constante leurs éthers éthyliques fondant à température bien inférieure; il furent préparés comme il suit.

Cinq des isomères furent traités de la manière ordinaire avec de l'acide chlorhydrique en solution alcoolique; on fit bouillir la solution pendant plusieurs heures; pour l'obtention de l'éther de l'acide dinitrobenzoïque 2.6 cependant un autre chemin dut être choisi. A cet effet cet acide fut d'abord bouilli en solution aqueuse avec la quantité calculée d'oxyde d'argent; par le refroidissement le sel d'argent se cristallisa. On mélangea ensuite ce sel à la quantité équivalente d'iodure d'éthyle, on ajouta du benzène et l'on fit bouillir le mélange pendant deux heures au bain-marie au réfrigérant ascendant; on filtra ensuite et l'on distilla le benzène. Le résidu, l'éther éthylique de l'acide dinitrobenzoïque 2.6, fut recristallisé dans l'alcool. Le rendement était à peu près quantitatif.

Des six éthers éthyliques des acides dinitrobenzoïques on ne connaissait jusqu'ici que les éthers 3.5, 2.4 et 2.5; dans les trois autres on détermina l'azote selon Dumas.

1°. Ether éthylique de l'acide dinitrobenzoïque 2.3:
0.150 gr. donnèrent 15.4 c.c. d'azote à 19° et 764 mM.
Trouvé N = 11.9 %; calculé pour $C_9H_8O_6N_2$: N = 11.7 %.

2°. Ether éthylique de l'acide dinitrobenzoïque 3.4:
0.150 gr. donnèrent 15.35 c.c. d'azote à 19° et 763 m.M.
Trouvé N = 11.8 %; calculé pour $C_9H_8O_6N_2$: N = 11.7 %.

3°. Ether éthylique de l'acide dinitrobenzoïque 2.6:
0.150 gr. donnèrent 15.25 c.c. d'azote à 17.5° et 769 m.M.
Trouvé N = 11.9 %: calculé pour $C_9H_8O_6N_2$: N = 11.7 %.

Les points de solidification corrigés des six éthers éthyliques furent les suivants:

3.4;	3.5;	2.3;	2.5;	2.6;	2.4
71°.0	92°.9	88°.4	68°.8	74°.7	40°.2

Pour les poids spéc. de ces éthers à 111°, corrigés pour le vide et pour la dilatation du verre des picnomètres, on trouva:

3.4	3.5	2 3	2.5	2.6	2.4
1.2791	1.2935	1.2825	1.2859	1.2923	1.2858

Digitized by Google

Conductibilité.

La conductibilité moléculaire des acides dinitrobenzoïques fut déterminée:

1°. en solution aqueuse à 25° et 40°;

2°. „ „ alcoolique à 25°.

I. *Détermination de la conductibilité moléculaire dans l'eau à 25°.*

Vu la minime solubilité des acides dinitrobenzoïques dans l'eau, la plus grande concentration qu'on put atteindre était de 0.01 norm., valeur qui ne pouvait pas même être atteinte avec l'acide dinitrobenzoïque symétrique, de sorte que la concentration $\frac{N}{200}$ fut prise comme point de départ.

Ces solutions furent ensuite diluées chaque fois de leur propre volume d'eau dans le vase de résistance même, selon la méthode d'Ostwald, jusqu'à ce que la concentration de $\frac{N}{1600}$ fût atteinte.

Les mesures s'effectuaient selon la méthode de Kohlrausch avec pont de Wheatstone, téléphone et rhéostate à bouchons.

L'eau employée pour la dissolution, la dilution, etc., était obtenue en soumettant encore une fois à la distillation, avec un peu de lait de chaux, l'eau de la conduite déjà une fois distillée.

Cette eau avait une conductibilité spécifique de 10^{-6} environ (en Ohms réciproques); elle fut conservée dans de grands flacons qui, de même que tout autre vase de verre employé pour ces mesures, avaient été traités avec de la vapeur d'eau. Pour les mesures on employa un vase de résistance selon Arrhenius, avec des électrodes horizontales platinées, muni d'un thermomètre divisé en dixièmes de degré. Le vase se trouvait dans un thermostate d'Ostwald rempli d'eau. La capacité du vase fut déterminée

Digitized by Google

plusieurs fois à l'aide d'une solution $\frac{N}{50}$ de chlorure de potassium. Dans le tableau suivant sont inscrites, pour les dilutions indiquées entre $\frac{N}{100}$ et $\frac{N}{1600}$ et pour la température de 25°, les valeurs trouvées pour la conductibilité moléculaire μ, exprimées en Ohms réciproques, des six acides dinitrobenzoïques. La conductibilité moléculaire μ_∞ pour une dilution infinie se calcule suivant Ostwald [1]) pour l'acide dinitrobenzoïque, contenant 21 atomes, pour une température de 25°, à 377.

μ à 25°.

Acides dinitrobenzoïques.	3.4.	3.5	2.3.	2.5.	2.4.	2.6.
$\frac{N}{100}$	124.5	—	256	291.5	310.5	339.5
$\frac{N}{200}$	161.5	162.5	293	321	335.5	355.5
$\frac{N}{400}$	204.5	204.5	320	342.5	349.5	363
$\frac{N}{800}$	247	249	338	355.5	356	367
$\frac{N}{1600}$	284.5	292.5	348	360.5	360.5	369

$\mu_\infty = 377.$

Pour contrôler ces valeurs pour μ on en construisit des courbes qui établirent la relation entre la concentration et la conductibilité moléculaire, cette dernière étant prise comme ordonnée, et le logarithme de la concentration (nombre de litres, dans lequel une molécule est dissoute) comme abscisse. Le tableau graphique représenté ci-après réunit les courbes obtenues ainsi, et donne une idée claire du caractère divergeant des différents isomères.

---

[1]) Ostwald-Luther. „Physico chemische Massungen" 2e Ed. p. 415.

Digitized by Google

b 116127

Les observations sont marquées par des points qui pour la plupart peuvent être réunis par des courbes; une

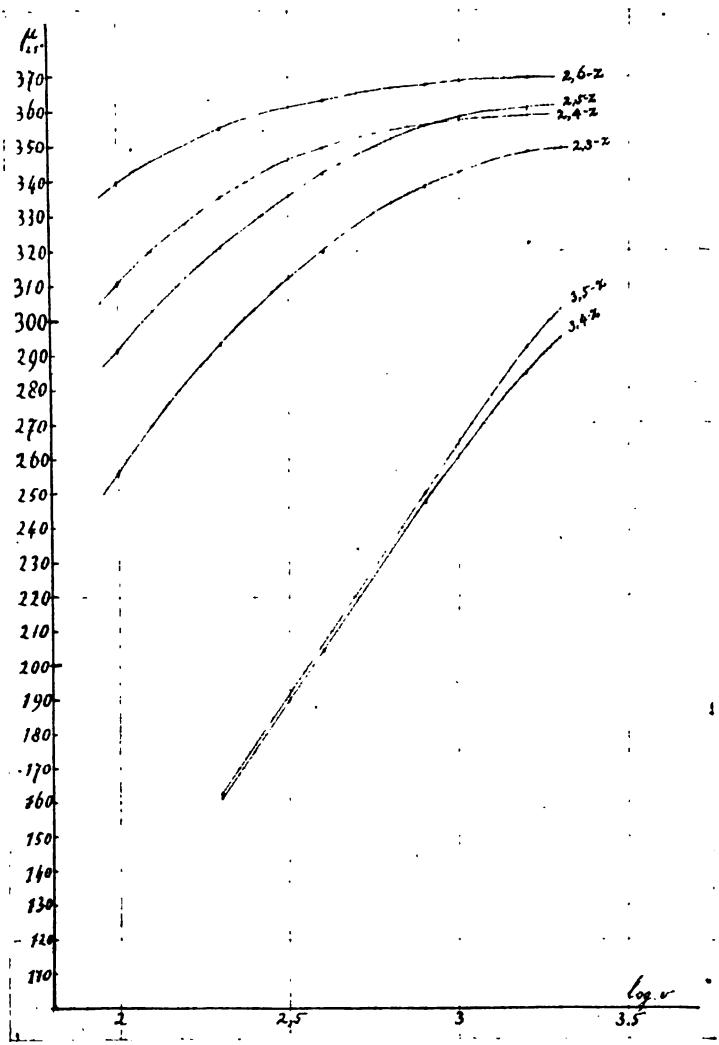


Fig. 2.
Courbes des conductibilités moléculaires à 25°.

seule fois le point observé est un peu en dehors de la courbe, probablement par suite d'une faute de dilution.

Digitized by Google

Bethman qui détermina μ pour l'acide dinitrobenzoïque 3.5 trouva aux dilutions 341, 682 et 1364 pour μ respectivement 194, 238 et 280, tandis que le tableau graphique ci-joint indique pour ces dilutions resp. 197, 240 et 283.

En considérant ce tableau graphique on remarque immédiatement qui les isomères doivent être distingués en deux groupes; l'un, dans lequel la conductibilité est moindre, comprend les acides dans lesquels un groupe nitro ne se trouve pas immédiatement à côté du carboxyle, c'est à dire les acides dinitrobenzoïques 3.4 et 3.5; ceux-ci sont peu dissociés, surtout pour les dilutions moindres. Le deuxième groupe comprend les quatre acides dinitrobenzoïques, substitués par NO_2 sur une au moins des places ortho. La conductibilité est ici beaucoup plus grande. L'acide nitré sur les deux places ortho a de tous les isomères la plus grande conductibilité, et est, comme on le verra plus loin, déjà dissocié pour 90 % dans une solution de $\frac{N}{100}$.

II. *Détermination de la conductibilité moléculaire dans l'eau à* 40°.

C'est tout à fait de la même manière qu'à 25° qu'on détermina aussi la conductibilité des six isomères à 40°.

La conductibilité pour la dilution infinie à 40° fut calculée comme il suit. En comparant les différentes valeurs de μ à 25° pour l'acide dinitrobenzoïque 2.6 avec celles qui furent trouvées à 40° suivant le tableau donné ci-dessous, on voit que les dernières valeurs pour μ peuvent être calculées des premières en les multipliant avec 1.18; les différences sont petites; nous pouvons appeler ce nombre le coefficient de température pour μ entre 25° et 40°.

L'acide dinitrobenzoïque 2.6 étant presque entièrement dissocié, on peut admettre que le coefficient de température pour une dilution infinie s'élèvera à peu près à 1.18, et

Digitized by Google

donc qu'à 40° μ_∞ aura la valeur de $1.18 \times 377 = 455$. Si nous calculons aussi pour les autres acides les coefficients de température moyennes, nous remarquons que ceux-ci divergent plus ou moins et se trouvent entre les valeurs 1.155 et 1.195. La moyenne de tous les coefficients de température donne cependant de nouveau le facteur 1.18, raison de plus pour employer ce nombre pour l'évaluation de μ_∞ à 40°.

Pour avoir un aperçu facile, et comme contrôle pour les déterminations, un exposé graphique est donné ici, fig. 3, construit à l'aide du tableau suivant; il établit un rapport entre la conductibilité moléculaire et la concentration. Le caractères distinctifs des courbes pour 25° se trouvent aussi indiqués ici. Les acides dinitrobenzoïques 3.4 et 3.5 se distinguent de nouveau clairement des acides ortho-substitués par leur conductibilité plus petite.

μ à 40°.

Acides dinitrobenzoïques.	3.4.	3.5.	2.3.	2.5.	2.4.	2.6.
$\frac{N}{100}$	150	152	299	331	356	398
$\frac{N}{200}$	194.5	196	345.5	372	388	419
$\frac{N}{400}$	244	245	380.5	399	410.5	432
$\frac{N}{800}$	294	294.5	405	414	422	434.5
$\frac{N}{1600}$	337	336	416.5	419	427.5	434 ?

$\mu_\infty = 445.$

III. *Détermination des constantes de dissociation.*

Des données qui précèdent les constantes de dissociation K ont été calculées suivant la formule d'Ostwald:

$$K = 100\,k = 100 \times \frac{\mu^2}{\mu_\infty(\mu_\infty - \mu)v}.$$

Digitized by Google

On calcula aussi le degré de dissociation $m = \frac{\mu}{\mu_\infty}$; 100 m indique les pourcents de l'acide dissous, qui sont dis-

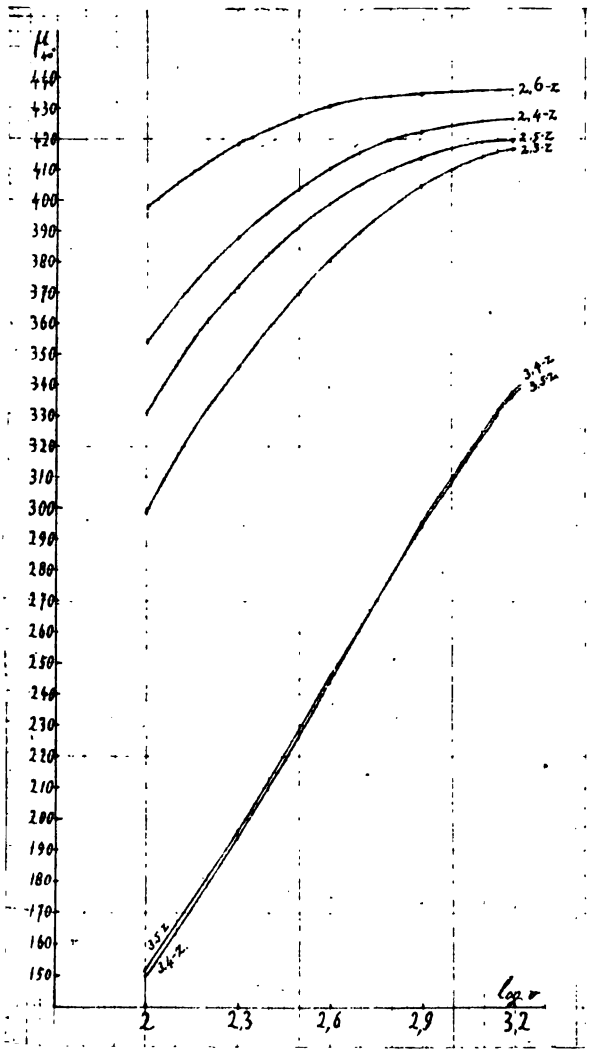


Fig. 3.
Courbes des conductibilités moléculaires à 40°.

sociés en ions. Comme le remarque Ostwald, on ne peut

Digitized by Google

pas s'attendre à ce que ces acides qui sont dissociés pour 75 % et plus pour les dilutions employées, donnent une constante de dissociation, dont la concordance soit partout bonne, vu que les fautes d'observation de μ apparaissent fort agrandies dans K. Ainsi une erreur de 1 % dans μ pour un acide dissocié pour 90 %, donne une faute de plus de 12 % dans K.

Dans les tableaux suivants qui sont arrangés de la manière habituelle, on a tenu compte de cela et la valeur de K trouvée pour la plus petite dilution fut admise comme constante de dissociation la plus probable.

Acide dinitrobenzoïque 3.4.		$T = 25°$.	$\mu_\infty = 337$.
v	μ	$100\,m$	$100\,k$
100	124.5	33	0.163
200	161.5	43	0.161
400	204.5	54	0.161
800	247	65.5	0.156
1600	284.5	75.5	0.145

$K = 0.163$.

Acide dinitrobenzoïque 3.5.		$T = 25°$.	$\mu_\infty = 377$.
v	μ	$100\,m$	$100\,k$
200	162.5	43	0.163
400	204.5	54	0.161
800	249	66	0.161
1600	292.5	77.5	0.168

$K = 0.163$.

Acide dinitrobenzoïque 2.3.		$T = 25°$.	$\mu_\infty = 377$.
v	μ	$100\,m$	$100\,k$
100	256	68	1.44
200	293	77.5	1.36
400	320	85	1.19
800	338	89.5	—
1600	348	92.5	—

$K = 1.44$.

Acide dinitrobenzoïque 2.5.		$T = 25°$.	$\mu_\infty = 377$.
v	μ	$100\,m$	$100\,k$
100	291.5	77.5	2.64
200	321	85	2.44
400	342.5	91	—
800	355.5	94.5	—
1600	360.5	95.5	—

$K = 2.64$.

Digitized by Google

Acide dinitrobenzoïque 2.4.		$T = 25°$.	$\mu_\infty = 377$.
v	μ	$100\,m$	$100\,k$
100	310.5	82.5	3.85
200	335.5	89	3.60
400	349.5	92.5	—
800	356	94.5	—
1600	360.5	95.5	—

$K = 3.85$.

Acide dinitrobenzoïque 2.6.		$T = 25°$.	$\mu_\infty = 377$.
v	μ	$100\,m$	$100\,k$
100	339.5	90	8.15
200	355.5	94.5	—
400	363	96.5	—
800	367	97.5	—
1600	369	98	—

$K = 8.15$.

A 40° le calcul du degré de dissociation et de la constante de dissociation donna les résultats suivants:

Acide dinitrobenzoïque 3.4.		$T = 40°$.	$\mu_\infty = 445$.
v	μ	$100\,m$	$100\,k$
100	150	33.5	0.171
200	194.5	43.5	0.170
400	244	55	0.166
800	294	66	0.161
1600	337	75.5	0.148

$T = 0.171$.

Acide dinitrobenzoïque 3.5.		$T = 40°$.	$\mu_\infty = 445$.
v	μ	$100\,m$	$100\,k$
100	152	34	0.177
200	196	44	0.173
400	245.5	55	0.170
800	294.5	66	0.162
1600	336	75.5	0.145

$K = 0.177$.

Acide dinitrobenzoïque 2.3.		$T = 40°$.	$\mu_\infty = 445$.
v	μ	$100\,m$	$100\,k$
100	299	67	1.38
200	345.5	77.5	1.35
400	380.5	85.5	1.26
800	405	91	—
1600	416.5	93.5	—

$K = 1.38$.

Digitized by Google

Acide dinitrobenzoïque 2.5.		$T = 40°$.	$\mu_\infty = 445$.
v	μ	$100\,m$	$100\,k$
100	331	74.5	2.16
200	372	83.6	2.13
400	399	89.7	—
800	414	93	—
1600	419	94.1	—

$K = 2.16$.

Acide dinitrobenzoïque 2.4.		$T = 40°$.	$\mu_\infty = 445$.
v	μ	$100\,m$	$100\,k$
100	356	80	3.20
200	388	87	2.97
400	410.5	92	—
800	422	95	—
1600	427.5	96	—

$K = 3.20$.

Acide dinitrobenzoïque 2.6.		$T = 40°$.	$\mu_\infty = 445$.
v	μ	$100\,m$	$100\,k$
100	398	89.5	7.57
200	419	94	—
400	432	97	—
800	434.5	97.5	—

$K = 7.57$.

Dans le tableau ci-dessous sont résumées toutes les constantes de dissociation, déterminées ici:

Acides dinitrobenzoïques.	3.4.	3.5.	2.3.	2.5.	2.4.	2.6.
constante de dissociation à 25°	0.163	0.163	1.44	2.64	3.85	8.15
constante de dissociation à 40°	0.171	0.177	1.38	2.16	3.20	7.57

De ces valeurs de K seulement celle pour l'acide dinitrobenzoïque 3.5 avait été déterminée plus tôt et cela par

Digitized by Google

Bethman [1]) qui trouva pour 25° $K = 0.162$, donc une valeur correspondant bien avec la mienne.

Par la comparaison des constantes de dissociation des différents acides, le caractère divergeant des isomères est encore plus accentué que par celle de la conductibilité.

Nous voyons par exemple ici que les acides dinitrobenzoïques, substitués sur l'une des places ortho ou sur les deux, ont une constante de dissociation qui est de beaucoup plus grande que celle des deux isomères, dans lesquels il n'y a pas de groupe nitro à côté du carboxyle. C'est ainsi que l'acide dinitrobenzoïque 2 . 3 à 25° a une constante de dissociation neuf fois plus grande et l'acide 2 . 6 même cinquante fois plus grande que l'isomère 3 . 4.

Une résultat pareil est déjà connu pour les acides mononitrobenzoïques; pour l'acide m. nitrobenzoïque on a $K = 0.034$ pour le dérivé ortho $K = 0.62$.

En élevant la température les constantes de dissociation deviennent plus petites pour quelques-uns des acides dinitrobenzoïques, tandis qu'elles deviennent plus grandes pour les autres; ce phénomène a été trouvé aussi entre autres par Schaller [2]) pour les acides mono-nitrobenzoïques. Pour l'acide o-nitrobenzoïque la valeur de K diminue par l'élévation de la température, comme c'est du reste généralement le cas suivant lui; pour l'acide m. nitrobenzoïque il y avait d'abord une augmentation de K par élévation de température, ensuite, la température s'élevant d'avantage, une diminution.

IV. *Détermination de la conductibilité moléculaire dans l'alcool.*

Pour avoir une idée de la dissociation des acides dinitrobenzoïques en solution alcoolique, on fit encore quelques

[1]) Ph. Ch. V, p. 387.

[2]) Ph. Ch. XXV, p. 519.

Digitized by Google

déterminations de la conductibilité des acides dissous dans l'alcool à 95 %.

On mesura seulement les solutions $\frac{N}{200}$, qui furent examinées à 25° immédiatement après leur préparation. L'alcool avait été fraîchement distillé sur de la chaux vive et dilué jusqu'à 95 % en volume par addition d'eau pure, destinée aux mesures de la conductibilité. Les déterminations furent faites de la même manière qu'en solution aqueuse; quoique le minimum qu'indiquait le téléphone était moins perceptible que dans les observations antérieures, les mesures sur le pont ne laissaient pas une incertitude plus grande qu'un demi mM.

Les valeurs mesurées de la conductibilité étant beaucoup plus petites ici qu'en solution aqueuse, une correction fut apportée pour la conductibilité spécifique de l'alcool; cette dernière s'élevait à 1.69×10^{-6}. Dans les valeurs suivantes pour la conductibilité moléculaire on a retranché cette correction des valeurs trouvées directement.

$T = 25°$. Solutions $\frac{N}{200}$.

Acides dinitrobenzoïques.	3.4.	3.5.	2.3.	2.5.	2.6.	2.4.
μ en solution alcoolique.	1.1	1.15	1.75	2.25	2.7	2.9
μ en solution aqueuse.	161.5	162.5	293	321	355.5	335.5

De ce tableau nous voyons en premier lieu que les conductibilités moléculaires dans cette solution alcoolique sont plus de cent fois plus petites qu'en solution aqueuse.

Ensuite ici également les acides non substitués sur les places ortho ont une valeur moindre pour μ que les autres. La série des isomères, disposés selon les valeurs ascendantes de μ, est de nouveau la même que celle qui

Digitized by Google

a été trouvée pour la solution aqueuse, excepté pour les acides 2.4 et 2.6, qui ont changé de place ici.

Pour ce qui concerne maintenant le degré de dissociation des acides dinitrobenzoïques en solution alcoolique, sa détermination dépend de celle de μ_∞ en solution alcoolique, qui est difficile à exécuter.

Toutefois d'après la recherche de M. E. Cohen on pouvait l'éviter dans beaucoup de cas, en appliquant une règle trouvée par lui qui dit, que la valeur de μ_∞ dans de l'alcool aqueux peut être déduite de la valeur de μ_∞ en solution aqueuse, par multiplication avec un facteur qui a une valeur déterminée pour chaque teneur en alcool. Ce facteur peut être trouvé en déterminant μ en solution alcoolique et en solution aqueuse pour une même dilution arbitraire, et en divisant ces deux valeurs entre elles.

Suivant Cohen μ_v et μ_∞ deviennent donc un même nombre de fois plus petits, quand on prend d'une matière déterminée une solution alcoolique diluée au lieu d'une solution aqueuse.

Il s'ensuit qu'alors aussi le degré de dissociation d'une matière aurait la même valeur dans chaque cas déterminé, vu que le degré de dissociation dépend seulement de $\frac{\mu}{\mu_\infty}$.

Pour les six acides dinitrobenzoïques nous pourrions donc, si la règle de Cohen est aussi applicable à eux, prendre tout simplement les valeurs du degré de dissociation, trouvées pour $\frac{N}{200}$ en solution aqueuse.

Comme il est probable que pour les six acides μ_∞ aura la même valeur en solution alcoolique, comme il l'avait en solution aqueuse, et que par suite le multiplicateur dont il est question plus haut sera égal pour tous les acides pour une dilution infinie, ce facteur devra aussi avoir, si la règle de Cohen est valable dans ce cas, la même valeur pour les six acides et pour une dilution définie.

Si, avec les chiffres trouvés, nous calculons ce facteur pour chacun des six acides, en divisant les valeurs de μ

Digitized by Google

trouvées précédemment pour des solutions aqueuses de $\frac{N}{200}$ à 25° sur les valeurs correspondantes pour les solutions alcooliques du dernier tableau, nous voyons que ce facteur a dans quatre cas à peu près la valeur 0.007; pour l'acide 2.3 cette valeur est toutefois 0.006, pour l'acide 2.4 presque 0.009. La concordance entre les valeurs trouvées et théoriques est donc moins bonne ici. De nouvelles recherches devront déterminer si la règle de Cohen, dont on semblait pouvoir faire usage pour quelques combinaisons, est généralement applicable.

Les constantes de dissociation des six acides dinitrobenzoïques, trouvées à 25° en solution aqueuse, me mirent en état de vérifier un rapport, trouvé par Ostwald [1]) et Bethman [2]), entre ces constantes pour les acides benzoïques mono- et di-substitués.

Par exemple pour l'acide dinitrobenzoïque 3.4, qui peut être considéré comme de l'acide m-nitrobenzoïque, substitué sur la place para, la constante de dissociation est calculée comme il suit.

Pour l'acide m. nitrobenzoïque on a $K = 0.0345$ et pour l'acide p. nitrobenzoïque $K = 0.040$; cette dernière valeur est 6.67 fois plus grande que le K de l'acide benzoïque, dont la valeur est 0.006. Il suit de là pour la constante de dissociation de l'acide dinitrobenzoïque 3.4: $6.67 \times 0.0345 = 0.23$. La valeur réelle trouvée était 0.16.

Si maintenant on calcule de cette manière les constantes de dissociation des autres acides dinitrobenzoïques, on trouve que pour quatre des isomères les valeurs calculées et les valeurs trouvées s'accordent assez bien, tandis que pour les deux isomères à groupes vicinaux, donc pour les acides dinitrobenzoïques 2.3 et 2.6, il existe des différences importantes entre les valeurs théoriques et les valeurs trouvées de K. Ceci est évident par le tableau suivant.

---

[1]) Ph. Ch. 3, p. 418. [2]) Ph. Ch. 5, p. 385.

Digitized by Google

Acide dinitrobenzoïque (COOH sur 1.)	K Calculé.	K Trouvé.
1 . 3 . 4.	0.23	0.16
1 . 3 . 5.	0.20	0.16
1 . 2 . 4.	4.1	3.8
1 . 2 . 5.	3.6	2.6
1 . 2 . 3.	3.6	1.4
1 . 2 . 6.	64	8.1

Le rapport mentionné ci-dessus n'existe donc pas pour ceux entre les acides benzoïques disubstitués, dans lesquels les trois groupes sont vicinaux; le fait a déjà été démontré par HOLLEMAN [1]) pour l'acide dioxybenzoïque 2 . 6 et l'acide nitrophtalique vicinal, pour lesquels aussi des différences importantes existent entre les valeurs de *K* calculées et celles qui ont été trouvées.

Vitesses d'éthérification.

Afin de pouvoir comparer les vitesses, avec lesquelles les acides dinitrobenzoïques isomères sont transformés en éthers éthyliques, quand ils sont traités avec de l'acide chlorhydrique éthylalcoolique, j'ai fait usage de la méthode quantitative, introduite par GOLDSCHMIDT, et qui plus tard entre autres fut aussi appliquée par SUDBOROUGH. De même que ces savants j'employai pour mes expériences un grand excès du mélange d'alcool et d'acide chlorhydrique, de sorte que l'équation valable pour les réactions mono-moléculaires: $\frac{dx}{dt} = k\ (a-x)$ soit applicable; dans cette formule x représente la concentration de l'éther formé, a - x la concentration de l'acide encore existant au temps t. Par intégration on trouve la valeur pour la constante de vitesse $k = \frac{1}{t}\ l\ \frac{a}{a-x}$.

[1]) Ce Rec. 20, 360.

Digitized by Google

Pour a et a—x, les concentrations de l'acide dinitrobenzoïque au commencement de l'expérience et à la fin du temps t, on peut prendre naturellement aussi des grandeurs qui y sont proportionnelles, par exemple le nombre de c.c. d'une solution titrée, avec laquelle ces concentrations ont été déterminées. Les mesures de la vitesse furent faites à 25°, 40° et 50°, afin de pouvoir évaluer l'influence de la température. Les déterminations à 25° furent faites comme il suit.

Une quantité d'environ $1\frac{1}{2}$ gr. de l'acide dinitrobenzoïque fut introduite dans un petit matras jaugé, soigneusement nettoyé, d'une contenance de 50 c.c. (à 15°), et dissoute à la température ambiante dans une quantité mesurée à l'aide d'une burette (à peu près 47 c.c.) du mélange d'alcool et d'acide chlorhydrique. Ce mélange avait la même composition pour toutes les expériences, et se composait d'alcool éthylique pur de 98.2 pourcents en volume, dans lequel du gaz chlorhydrique sec était dissout jusqu'à une concentration de 0.455 N.

On chauffa ensuite la solution de l'acide dinitrobenzoïque à 25° dans un thermostate, et on ajouta au moyen de la burette de l'acide chlorhydrique alcoolique jusqu'à la marque; on boucha ensuite le matras, et on le plaça de nouveau dans le thermostate, après avoir mélangé le contenu. La burette marqua le nombre de centimètres cubes d'acide chlorhydrique alcoolique, qui remplissaient avec l'acide dinitrobenzoïque le matras à 25°. Ensuite, quand la température du liquide dans le matras fut revenue à 25°, on prit rapidement avec une pipette 10 c.c. de la solution et l'on titra avec une solution de potasse caustique de 0.2 N en employant la phénolphtaléine comme indicateur. Le matras fut immédiatement refermé et replacé dans le thermostate.

La capacité de la pipette étant précisément $\frac{1}{5}$ de celle du matras, la quantité d'acide chlorhydrique qui se trouvait dans les 10 centimètres cubes, enlevés par la pipette,

Digitized by Google

était connue, et l'on pouvait déduire du titre trouvé le nombre des c.c. de potasse caustique 0.2 N, nécessaires pour la neutralisation de l'acide dinitrobenzoïque présent.

Ce dernier nombre de c.c. est donc proportionnel à la concentation de l'acide dinitrobenzoïque au moment qui est considéré comme le commencement de la mesure de vitesse, et est mis à la place de a dans l'expression $\frac{1}{t} l \frac{a}{a-x}$.

Après que le matras avec le reste de la solution eût demeuré pendant un nombre d'heures t dans le thermostate, on en enleva et titra de nouveau 10 c.c. Le titre était devenu plus petit de x c.c. par la transformation d'acide en éther, et était à présent a—x c.c. En substituant ces valeurs pour t et a—x dans l'expression donnée ci-dessus, la constante d'éthérification que nous nommerons e peut être calculée. La formule $e = \frac{1}{t} l \frac{a}{a-x}$ contient toutefois le logarithme naturel qui peut être déduit de celui de Briggs en multipliant avec le facteur 2.3026.

Comme le fit Sudborough on en a déduit pour chaque observation la valeur $e' = \frac{1}{t} \log_{10} \frac{a}{a-x}$, facile à calculer avec les logarithmes de Briggs, et des valeurs obtenues de e′ pour un acide déterminé, après différents laps de temps, on a pris la moyenne. Par la multiplication de cette dernière avec le facteur 2.3026 on trouve la constante de la vitesse e pour l'acide examiné.

Goldschmidt a démontré que cette constante de vitesse est proportionnelle à la concentration de l'acide chlorhydrique dans la solution, on peut donc déduire des valeurs trouvées pour e, valables pour l'acide chlorhydrique alcoolique de 0.455 N qui a été employé dans toutes ces déterminations, la constante d'éthérification E pour un acide chlorhydrique alcoolique normal en divisant e par 0.455, ce qui a été fait dans les tableaux suivants.

Digitized by Google

Acide dinitrobenzoïque 3.4. T = 25°.

a = 6.7 (c. à d. le nombre de c.c. de potasse caustique 0.2 N qui neutralisent l'acide 3.4, présent dans 10 c.c. de la solution au commencement de l'expérience).

t en heures	a—x	$e' = \frac{1}{t} \log_{10} \frac{a}{a-x}$
168	3.25	0.0019
336	2.1	0.0015

e' en moyenne 0.0017 ± 0.00003 [1])

$e = 2.3026 \times e' = 0.0039.$

pour de l'acide chlorhydrique normal : $E = \frac{e}{0.455}$ 0.0086.

Acide dinitrobenzoïque 3.5. T = 25°.

a = 6.3.

t	a—x	e'
168	4.05	0.00114
336	3.0	0.00096
672	1.3	0.00102

e' = 0.00104 ± 0.00003. e = 0.0024

E = 0.0053.

Acide dinitrobenzoïque 2.3. T = 25°.

a = 6.6.

t	a—x	e'
336	6.1	0.00010
672	5.7	0.00009

e' = 0.000095 ± 0.00001. e = 0.00022.

E = 0.0005.

---

[1]) Afin de pouvoir se rendre compte de l'exactitude des chiffres trouvés pour e', on a indiqué ici, comme dans les tableaux suivants, par le chiffre placé derrière le signe ±, l'influence d'une erreur de titrage de 0.05 c.c. sur la valeur e'.

Digitized by Google

Acide dinitrobenzoïque 2.5. T = 25°.
a = 6.25.

t	a—x	e'
336	5.95	0.00006
672	5.65	0.00006

e' = 0.00006 ± 0.00001. e = 0.00014.
E = 0.0003.

Acide dinitrobenzoïque 2.4. T = 25°.
a = 6.45.

t	a—x	e'
336	6.25	0.00004
672	6.05	0.00004

e' = 0.00004 ± 0.00001 e = 0.00009.
E = 0.0002.

Pour l'acide dinitrobenzoïque 2.6 on ne put, à aucune des trois températures employées, déterminer la constante d'éthérification, vu que même après quatre semaines aucune quantité perceptible d'éther ne s'était formée. Du reste la vitesse d'éthérification à 25° pour les acides des trois derniers tableaux est très minime, ce qui fait que les résultats deviennent moins précis. Les déterminations de la vitesse, effectuées à plus haute température, donnent pour ces acides de meilleurs résultats.

Ensuite on mesura de la même manière la vitesse d'éthérification à 40° et à 50°. Cependant, tandis qu'à 25° la composition de l'acide chlorhydrique alcoolique ne varie pas pendant l'expérience, ceci n'est plus le cas à 40°; une lente formation de chlorure d'éthyle a lieu, et le titre de la solution chlorhydrique rétrograde. Ceci fut pris en considération pour le calcul des constantes. A côté des six matras qui contiennent les solutions des acides dinitrobenzoïques se trouvait encore un petit ballon avec de l'acide chlorhydrique alcoolique seul; le changement de son titre fut observé jour par jour.

Digitized by Google

En titrant l'acide dinitrobenzoïque non éthérifié on trouve donc pour a—x à cette température toujours une valeur trop petite, à cause de la rétrogradation du titre de l'acide chlorhydrique, qui toutefois est exactement connue, de sorte que chaque fois une correction peut être apportée. Dans les tableaux suivants la valeur corrigée de a—x, qui a été employée pour le calcul de *E*, est donnée à côté de la valeur trouvée.

En somme on devrait encore apporter une seconde correction pour la diminution de la concentration de l'acide chlorhydrique comme catalyseur, avec laquelle la constante d'éthérification est proportionelle. Cette correction toutefois fut superflue, sa valeur étant de beaucoup inférieure à celle des erreurs d'observation probables, et ne pouvant donc avoir d'influence sur la valeur de *E*. La même remarque est très probablement applicable à toutes les autres corrections, que la formation du chlorure d'éthyle dans le procès de l'éthérification pourrait rendre nécessaires.

Acide dinitrobenzoïque 3.4. T = 40°.
a = 6.65.

t	a—x trouvé.	a—x corr.	e'
64	2.5	2.65	0.0063
76	1.9	2.05	0.0068
88	1 6	1.8	0.0065

e' = 0.0065 ± 0.0001 e = 0.0150.

E = 0.033.

Acide dinitrobenzoïque 3.5. T = 40°.
a = 6.7.

t	a—x trouvé.	a—x corr.	e'
64	2 75	2.9	0.0057
76	2.35	2.5	0.0056
88	2.1	2.3	0.0053

e' = 0.0055 ± 0.0001 e = 0.0127.

E = 0.028.

Digitized by Google

Acide dinitrobenzoïque 2.3. T = 40°.
a = 6.8.

t	a—x trouvé.	a—x corr.	e'
144	5.4	5.7	0.00053
336	3.95	4.6	0.00050
576	3.75	3.8	0.00044

e' = 0.00049 ± 0.000015. e = 0.00113.
E = 0.0025.

Acide dinitrobenzoïque 2.5. T = 40°.
a = 6.75.

t	a—x trouvé.	a—x corr.	e'
144	5.35	5.65	0.00054
336	3.8	4.45	0.00054
576	2.55	3.6	0.00047

e' = 0.00053 ± 0.000015. e = 0.00122.
E = 0.0027.

Acide dinitrobenzoïque 2.4. T = 40°.
a = 6.7.

t	a—x trouvé.	a—x corr.	e'
144	5.7	6.0	0.00033
336	4.45	5.1	0.00035
576	3.25	4.3	0 00053

e' = 0.00034 ± 0.000025. e = 0.00078.
E = 0.0017.

Acide dinitrobenzoïque 3.4. T = 50°.
a = 7.

t	a—x trouvé.	a—x corr.	e'
23	2.9	3.1	0.0154
33.5	1.7	2.0	0.0162
47	1.1	1.5	0.0142

e' = 0.0153 ± 0.0003. e = 0.0352.
E = 0.077.

Digitized by Google

Acide dinitrobenzoïque 3.5. T = 50°.
a = 6.9.

t	a—x trouvé.	a—x corr.	e'
24	3.35	3.55	0.0120
42	1.8	2.15	0.0121
48	1.55	1.95	0.0114

e' = 0.0118 ± 0.00025. e = 0.0274.
E = 0.060.

Acide dinitrobenzoïque 2.3. T. = 50°.
a = 7.1.

t	a—x trouvé.	a—x corr.	e'
48	5.7	6.1	0.0014
93.5	4.4	5.2	0.0014
184 5	2.6	4.15	0.0013

e' = 0.0014 ± 0.00005. e = 0.0032.
E = 0.0071.

Acide dinitrobenzoïque 2.5. T = 50°.
a = 7.25.

t	a—x trouvé.	a—x corr.	e'
48	5.6	6.0	0.0017
93.5	4.4	5.2	0.0015
184.5	2.6	4.15	0.0013

e' = 0.0015 ± 0.00005. e = 0.0034[5].
E = 0.0076.

Acide dinitrobenzoïque 2.4. T = 50°.
a = 7 15.

t	a—x trouvé.	a—x corr.	e'
48	5.8	6.2	0.0013
96	4.8	5.6	0.0011
192	3.3	4.9	0.0009

e' = 0.0011 ± 0.00005. e = 0.0025.
E = 0.0056.

Digitized by Google

Afin de pouvoir comparer non seulement les constantes d'éthérification des acides dinitrobenzoïques entre elles, mais afin de pouvoir les comparer aussi avec les constantes de l'acide benzoïque et de ses dérivés mononitrés, du moins à 25°, on détermina la vitesse d'éthérification de l'acide benzoïque et des acides benzoïques méta- et ortho-nitrés dans les mêmes conditions que pour les acides dinitrés. Les valeurs que Goldschmidt a déjà trouvées pour l'acide benzoïque et les dérivés mono-nitrés ne peuvent pas servir pour la comparaison avec les valeurs de E, calculées par moi pour les acides dinitrobenzoïques, vu que Goldschmidt travaillait avec des solutions d'acide chlorhydrique dans de l'alcool absolu, tandis que l'alcool employé par moi contenait 1.8 % d'eau; or, une petite teneur en eau diminue beaucoup la vitesse d'éthérification, ainsi que Goldschmidt le démontra. Avec l'acide benzoïque et ses dérivés les chiffres suivants furent obtenus.

Acide benzoïque. T = 25°.
a = 12.8.

t	a—x	e'
19	11.35	0.0023
43	9.7	0.0028
71	8.2	0.0027

e' = 0.0026 ± 0.00005. e = 0.0050.
E = 0.0132.

Acide m. nitrobenzoïque. T = 25°.
a = 12.2.

t	a—x	e'
69	9.4	0.0016
115	8.2	0.0015
260	6.0	0.0012

e' = 0.0014 ± 0.00003. e = 0.0032.
E = 0.0071.

Digitized by Google

Acide o. nitrobenzoïque. T = 25°.
a = 12.5.

t	a—x	e'
139	11.6	0.00023
354	10.8	0.00018

e' = 0.00020 ± 0.000005. e = 0.00046.
E = 0.0010.

Dans ces tableaux et dans ceux qui précèdent nous voyons presque partout une diminution de la constante e' à mesure que la réaction avance, phénomène que M. Goldschmidt remarqua également lors de ses observations, et qu'il attribua à l'influence ralentissante de l'eau formée pendant la réaction. Du reste l'influence de traces d'eau, ajoutées à l'alcool, est beaucoup plus grande quand celui-ci est absolu que quand il contient déjà de l'eau, comme M. M. Goldschmidt et Sunde [1]) l'ont démontré. Dans ces circonstances il est incertain, si dans mes expériences la formation de l'eau est la seule cause de la diminution de la constante, ou si des facteurs encore inconnus sont en jeu.

Pour la comparaison des constantes d'éthérification trouvées, les différentes valeurs de E sont réunies dans l'aperçu suivant.

Acides.	E à 25°.	E à 40°.	E à 50°.
Acide benzoïque	0.0132	—	—
Acide m. nitrobenzoïque . .	0.0071	—	—
„ o. „	0.0010	—	—
„ 3.4 dinitrobenzoïque .	0.0086	0.033	0.077
„ 3.5 „ „	0.0053	0.028	0.060
„ 2.3 „ „	0.0005	0.0025	0.0071
„ 2.5 „ „	0.0003	0.0027	0.0076
„ 2.4 „ „	0 0002	0.0017	0.0056
„ 2.6 „ „		infiniment petit.	

[1]) Ber. 39, p. 711.

Digitized by Google

Il est remarquable que ces isomères, dans lesquels un groupe nitro se trouve à la place ortho par rapport au carboxyle, ont tous une constante beaucoup plus petite que ceux pour lesquels ces groupes ne se trouvent pas l'un à côté de l'autre. Ceci est le cas aux trois températures pour lesquelles l'examen a en lieu. Cette règle est conforme à la loi d'éthérification de V. Meyer.

Pour chacun des acides examinés nous voyons que la constante d'éthérification augmente avec la température; cet accroissement est plus grand à basse température qu'à température plus élevée. Le coefficient de température, entre deux températures déterminées, n'est pas le même pour tous les isomères, et est en général le plus grand là où E est le plus petit.

De même que Goldschmidt j'ai trouvé la constante d'éthérification de l'acide o. nitrobenzoïque beaucoup plus petite que celle de l'isomère méta, tandis que pour l'acide benzoïque cette constante est plus grande que celle de tous ses dérivés nitrés traités ici.

Il suit des données, que l'introduction dans le noyau d'un nouveau groupe nitro n'a pas toujours pour résultat une diminution de la vitesse d'éthérification. Ceci est bien le cas pour l'acide benzoïque; par l'introduction d'un ou de plusieurs groupes nitro dans cet acide E devient dans tous les cas plus petit; pour l'acide m. nitrobenzoïque au contraire, du moins à 25°, un second groupe nitro qui se place en para par rapport au carboxyle, engendre un agrandissement de E. En introduisant un second groupe nitro en méta dans l'acide métanitrobenzoïque E diminue. Ceci est aussi le cas, quand un nouveau groupe nitro est introduit dans l'acide o. nitrobenzoïque à une place quelconque.

Digitized by Google

Aperçu général des résultats.

La comparaison des constantes, données dans les derniers chapitres, donne lieu à quelques observations

En discutant les représentations graphiques de la conductibilité moléculaire on remarqua déjà, qu'on doit distinguer deux groupes dans les six acides dinitrobenzoïques; un groupe de deux isomères, dans lesquels aucun groupe NO_2 n'est placé immédiatement à côté de COOH, et dont la constante de dissociation est la plus petite, et un groupe de quatre acides benzoïques orthosubstitués, qui sont beaucoup plus dissociés. Ce phénomène, la formation de deux groupes, était aussi clairement visible dans les constantes d'éthérification. Ici aussi les acides benzoïques non substitués sur les places ortho se distinguent des autres par la valeur très différente des constantes d'éthérification, mais ces dernières sont précisément les plus grandes pour ces acides, dont la constante de dissociation est la plus petite.

L'aperçu suivant nous en rend compte.

Acides dinitrobenzoïques.	Constante de diss. à 40°.	constante d'éthérif à 40°.
3.4.	0.171	0.033
3.5.	0.177	0.028
2.3.	1.38	0.0025
2.5.	2.16	0.0027
2.4.	3.20	0.0017
2.6.	7.6	< 0.0001

Il en ressort clairement, que les deux isomères qui sont — en solution aqueuse et probablement aussi dans de l'alcool aqueux — moins dissociés que les quatre autres, possèdent de beaucoup la plus grande vitesse d'éthérification.

J'ai recherché dans la littérature si ce phénomène se trouve aussi chez d'autres acides isomères substitués. Le choix n'est pas grand, mais les recherches quantitatives de Goldschmidt [1]) sur les acides mono-substitués rendent pour-

[1]) Ber. 28, p. 3218.

Digitized by Google

tant, dans quelques cas, une telle comparaison possible.

Dans le tableau suivant les constantes d'éthérification trouvées par Goldschmidt sont placées à côté des constantes de dissociation de Ostwald.

Acides.	Const. de diss. à 25°.	Const. d'éthérif. à 14.5°.
Acide benzoïque	0.006	0.0128
» o. nitrobenzoïque	0.616	0.0028
» m. » »	0.034	0 0296
» p. » »	0.040	0.0261
» o. bromo »	0.145	0.0203
» m. » »	0.014	0.0553
» p. » »	—	0.0450
» o. toluique	0.012	0.0111
» m. »	0.005	0.0470
» p. »	0.005	0.0241
» salicylique	0.102	0.0021

Ici encore les isomères les plus dissociés, les dérivés ortho, ont toujours une vitesse d'éthérification moindre que les autres isomères. Si nous comparons encore de même les constantes d'éthérification de l'acide benzoïque et de l'acide salicylique, trouvées par Goldschmidt, avec les constantes de dissociation, nous pouvons dire en général des acides examinés, que l'éthérification avec l'alcool et l'acide chlorhydrique a lieu rapidement avec ces acides dont la constante de dissociation est petite. D'un examen des acides gras substitués, et de l'action sur eux de l'acide chlorhydrique alcoolique, Sudborough a cru devoir tirer la conclusion qu'un rapport défini entre le degré de dissociation et la vitesse d'éthérification ne semble pas exister, et que cette dernière dépend seulement ou essentiellement des groupes substitués. Il me semble cependant que cette conclusion n'est pas tout à fait exacte et que, quand nous examinons le tableau suivant de Sudborough, un certain rapport dans le sens désigné plus haut entre les constantes de dissociation et d'éthérification ne peut pas être méconnu.

Digitized by Google

Acides.	Const. de diss. à 25°	Const. d'éthérif. à 14.5°.
Acide acétique	0.0018	3.66
„ propionique	0.0013	3.05
„ chloro-acétique	0.155	2.43
„ bromo- „	0.138	1.99
„ iodo- „	0.075	1.71
„ isobutyrique	0.0014	1.02
„ dichloro-acétique	5 1	0.064
„ tri „ „	121.—	0.037
„ αα dibromopropionique	3.3	0.024
„ triméthylacétique	0.0010	0.091

Il suit de ces données que quand la constante de dissociation est située entre environ 0.1 et 0.001, la constante d'éthérification est plus grande que l'unité (à l'exception seulement de l'acide triméthylacétique), tandis que pour les autres acides, dont la constante de dissociation est plus grande que l'unité, la vitesse d'éthérification est très petite et située entre 0.02 et 0.07.

Aussi pour l'acide chlorhydrique fortement dissocié la vitesse d'éthérification est minime suivant les observations décrites dans le chapitre précédent.

De cet exposé on peut conclure avec une assez grande certitude, quoiqu'un examen minutieux dans cette direction reste certainement désirable, que la vitesse d'éthérification, mesurée en solution chlorhydrique alcoolique, est en général plus petite pour les acides organiques forts, et plus grande pour les acides faibles. Comme cependant la nature des groupes substitués a aussi une certaine influence, la propriété citée se montre le mieux dans un groupe d'isomères.

Il est difficile d'expliquer ce fait, vu l'incertitude dans laquelle nous nous trouvons encore concernant le mécanisme de l'éthérification. On pourrait admettre, qu'en employant la méthode catalytique les acides les moins dissociés s'éthérifient le plus rapidement, parce que les molécules non dissociées seules peuvent prendre part à la réaction.

Des recherches ultérieures devront nous apprendre, jusqu'à quel point cette supposition correspond avec les faits.

Digitized by Google

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS.

Nitration du 5-nitro-1-3-diméthoxybenzène,

PAR *M.* J. J. BLANKSMA.

Dans un mémoire précédent [1]) j'ai communiqué que le 5-nitro-1-3-diméthoxybenzène fournit par l'action de l'acide nitrique et de l'acide sulfurique un trinitrodiméthoxybenzène, pt. d. f. 193°, dont la constitution n'avait pas encore été fixée. J'ai maintenant réussi à fixer cette constitution, qui est comme on le verra de suite: $C_6H(OCH_3)_2(AzO_2)_3$ 1.3.4.5.6. La préparation de ce corps s'effectue comme il suit.

On dissout deux grammes du 5-nitro-1-3-diméthoxybenzène, préparé suivant VERMEULEN [2]), par petites portions, dans un mélange de 10 c. c. d'acide nitrique et 10 c. c. d'acide sulfurique, tout en refroidissant de temps en temps. Il se dépose bientôt des cristaux qui sont essorés sur de la laine de verre après une demi-heure de repos; ensuite ils sont lavés avec de l'eau et recristallisés dans de l'alcool éthylique. On obtient alors des cristaux incolores, pt. d. f. 193°.

[1]) Ce Rec. 27, 39.

[2]) Ce Rec. 25, 27.

Digitized by Google

Le mélange des acides qui a déposé les cristaux est versé dans de l'eau; il se forme un précipité floconneux qui fournit, après recristallisation dans de l'alcool, de même des cristaux du 4-5-6-trinitro-1-3-diméthoxybenzène, pt. d. f. 193°, et ensuite encore une très petite quantité d'un corps fondant à 110° environ [1]).

Pendant la nitration il faut éviter toute élévation de la température. En chauffant au bain-marie pendant la nitration, le produit de la réaction est détruit, principalement avec formation de bulles de gaz (CO_2).

Pour fixer la constitution du trinitrodiméthoxybenzène, pt. d. f. 193°, cette combinaison fut dissoute dans de l'alcool éthylique et traitée, dans un bain-marie, avec la quantité calculée (2 mol.) d'ammoniaque alcoolique en tube scellé. La solution se teint en jaune et après le refroidissement il se dépose des cristaux jaunes, pt. d. f. 223°, du 4-6-dinitro-5-amino-1-3-diméthoxybenzène. La formation de nitrite fut aussi constatée.

Analyse: 0.1162 gr. ont donné 17.8 c. c. d'Az à 19° et 765 m.m.
Trouvé: Az 17.7; calculé pour $C_8H_9O_6Az_3$: 17.4.

De ce corps le groupe AzH_2 fut éliminé par diazotation et échauffement avec de l'alcool éthylique [2]). Par ces opérations le 4-6-dinitro-1-3-diméthoxybenzène, pt. d. f. 155°, fut obtenu, qui fut transformé par chauffage avec de l'acide chlorhydrique pendant six heures à 165° en 4-6-dinitrorésorcine, pt. d. f. 210°.

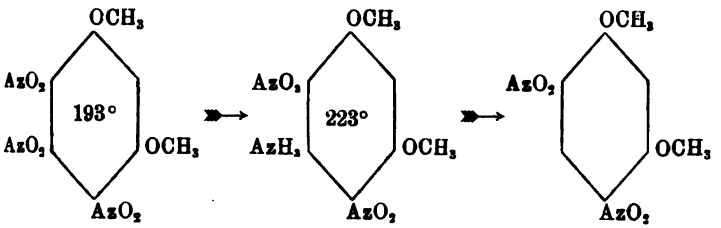
---

[1]) J'ai tâché d'obtenir une plus grande quantité de ce dernier corps en recueillant les eaux-mères de plusieurs nitrations, faites comme il a été indiqué ci-dessus. Cependant je n'ai pu obtenir qu'une quantité insignifiante de cristaux qui fondent à 110° environ, et qui sont probablement le 2-4-5-trinitro-1-3-diméthoxybenzène [comparez la nitration du 5-nitro-m-xylène, qui fournit principalement le 4-5-6-trinitro-m-xylène et une quantité inférieure de 2-4-5-trinitro-m-xylène; ce Rec. 25, 165].

[2]) Cf. Ce Rec. 27, 50.

Digitized by Google

On a donc:



La méthylamine réagit avec une égale facilité avec le 4-5-6-trinitro-1-3-diméthoxybenzène en solution alcoolique. On n'a qu'à chauffer ces deux corps (1 mol. sur 2 mol. de méthylamine) en solution alcoolique pendant un quart d'heure, pour obtenir après le refroidissement de beaux cristaux jaunes, pt. d. f. 191°, du 4-6-dinitro-5-méthylamino-1-3-diméthoxybenzène.

Analyse: 0.125 gr. ont donné 18 c. c. d'Az à 18° et 767 m.m.
Trouvé: Az. 16.4; calculé pour $C_8H_{11}O_6Az_3$: 16.4.

En nitrant ce corps avec de l'acide nitrique de 1.52, ou avec un mélange d'acide nitrique et d'acide sulfurique, et en versant ensuite la solution dans l'eau, il se dépose une masse visqueuse qui se solidifie après quelque temps et fournit par recristallisation dans de l'alcool des cristaux incolores, pt. d. f. 176°, du 4-6-dinitro-5-méthylnitramino-1-3-diméthoxybenzène.

Analyse: 0.0894 gr. ont donné 14.8 c. c. d'Az à 16° et 752 m.m.
Trouvé: Az 20.2; calculé pour $C_9H_9O_{10}Az_5$: 20.2.

En chauffant le 4-5-6-trinitro-1-3-diméthoxybenzène (1 mol.) avec de l'aniline (2 mol.) en solution alcoolique pendant deux heures au bain-marie, il se dépose après le refroidissement des cristaux jaunes, qui fondent à 190° après recristallisation dans de l'alcool éthylique, et qui sont le 4-6-dinitro-5-anilido-1-3-diméthoxybenzène.

Digitized by Google

Analyse: 0.1282 gr. ont donné 15.1 c. c. d'Az à 16° et 751 m.m.
Trouvé: Az 13.6; calculé pour $C_{14}H_{13}O_6Az_3$: 13.1.

Par l'action du méthylate de sodium en solution méthyl alcoolique le groupe nitro 5 du 4-5-6-trinitro-1-3-diméthoxybenzène a ensuite été remplacé par OCH_3; l'éther triméthylique de la dinitro-phloroglucine, pt. d. f. 165°, fut obtenu. Ce corps a été préparé déjà par l'action du méthylate de sodium sur le 1-3-5-tribromo-2-4-dinitrobenzène et sur le 2-3-5-6-tétranitranisol [1]).

Enfin pour remplacer le groupe AzO_2 5 par OH on fait bouillir le 4-5-6-trinitro-1-3-diméthoxy-benzène pendant trois heures avec une solution aqueuse de carbonate de soude. La solution se teint en jaune. Après le chauffage on filtre pour éliminer le produit inaltéré et l'on acidule le filtratum avec de l'acide chlorhydrique. Il se forme un précipité qui fournit après recristallisation dans de l'alcool des cristaux jaunes, pt. d. f. 190°, du 4-6-dinitro-5-oxy-1-3-diméthoxybenzène.

Analyse: 0.124 gr. ont donné 12.6 c. c. d'Az à 16° et 763 m.m.
Trouvé: Az 11.9; calculé pour $C_8H_8O_7Az_2$: 11.5,

Ce corps est transformé par l'action d'un mélange des acides nitrique et sulfurique dans l'éther diméthylique de la trinitrophloroglucine, pt. d. f. 77° [2]).

En traitant le 5-nitro-1-3-diméthoxybenzène avec de l'acide nitrique du p. s. 1.45, un groupe nitro est seulement introduit. On dissout un gramme de 5-nitro-1-3-diméthoxybenzène par petites portions dans 6 c. c. d'acide nitrique de 1.45, tout en refroidissant. Il se dépose bientôt un précipité cristallin, et après une demi-heure de repos on verse le tout dans l'eau et recristallise le précipité dans

---

[1]) Ce Rec. 23, 116.
[2]) Ce Rec. 21, 263.

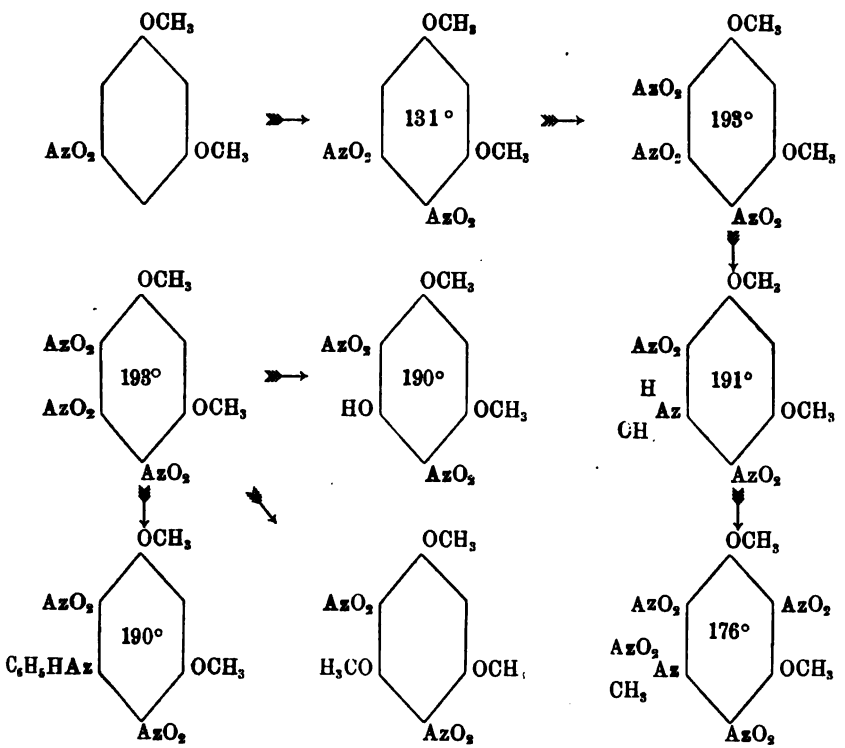
Digitized by Google

de l'alcool éthylique. On obtient alors des cristaux incolores, pt. d. f. 131°, qui se teignent en brun par exposition à la lumière du soleil. Ce corps est le 4-5-dinitro-1-3-diméthoxybenzène.

Analyse: 0.150 gr. ont donné 16.2 c. c. d'Az à 20° et 763 m.m.
Trouvé: Az 12.4; calculé pour $C_8H_8O_6Az_2$: 12.3.

Pour fixer la constitution de cette combinaison elle fut traitée avec un mélange d'acide nitrique de 1.52 et d'acide sulfurique; alors le 4-5-6-trinitro-1-3-diméthoxybenzène, pt. d. f. 193°, fut obtenu; ce qui prouve que par l'action de l'acide nitrique de 1.45 le groupe AzO_2 a été introduit à la place 4 et non pas en position 2.

Les réactions décrites peuvent être représentées par le schéma suivant:



Digitized by Google

Résumé. Le 5-nitro-1-3-diméthoxybenzène fournit par l'action de l'acide nitrique du p. s. 1.45 le 4-5-dinitro-1-3-diméthoxybenzène, pt. d. f. 131°; par nitration avec de l'acide nitrique du p. s. 1.52 et de l'acide sulfurique le 4-5-6-trinitro-1-3-diméthoxybenzène, pt. d. f. 193°, prend naissance.

Ce dernier corps contient un groupe nitro mobile en position 5, qui a été remplacé par d'autres groupes.

Amsterdam, Janvier 1908.

Digitized by Google

257

La présence de la diméthylinosite inactive dans le latex de Melaboeai [1]) de Sumatra,

PAR M. A. W. K. DE JONG.

J'ai reçu le latex dans différents états: non dilué, dilué avec son volume d'eau, dilué avec du formol et dilué avec de l'ammoniaque. Ce dernier échantillon n'était pas coagulé à son arrivée et ne l'était pas encore après une année; les autres étaient déjà totalement coagulés.

L'échantillon contenant de l'ammoniaque se coagule tout de suite après l'addition d'acide acétique, d'alcool ou d'acétone. L'acide chlorhydrique ne le coagule pas immédiatement; après 24 heures la coagulation était partielle.

Pour séparer la diméthylinosite inactive, les échantillons coagulés sont pressés et le jus est évaporé au bain-marie. Le résidu est dissous dans de l'eau et la solution est évaporée. Ensuite les cristaux qui se sont formés sont dissous dans de l'alcool de 96 % bouillant Après filtration et refroidissement il se dépose de minces aiguilles. Elles sont dissoutes dans l'eau et la solution est évaporée sur de l'acide sulfurique. Les cristaux formés sont filtrés et séchés entre du papier buvard. Le filtratum donna quelques grands

[1]) Selon M. VALETON le Melaboeai appartient au genre Dyera (Apocynaceae). Il n'était pas possible de déterminer l'espèce, parce qu'on n'a pas obtenu de fleurs.

Digitized by Google

cristaux rectangulaires. Le corps est hygroscopique. Il est séché sur de l'acide sulfurique. Il ne possède pas de pouvoir de rotation. Son point de fusion est de 206°.

0.2230 gr. donnèrent 0.3740 gr. de CO_2 et 0.1605 gr. de H_2O.
0.1865 gr. „ 0.3160 gr. de CO_2 et 0.1350 gr. de H_2O.
Trouvé: C 45.74, 46.24; H 8.—, 8.04.
Calculé pour $C_8H_{16}O_6$: C 46.16; H 7.69.

Le nombre des groupements CH_3, transformés en CH_3I par l'acide iodhydrique, fut déterminé selon la méthode de Zeisel.

0.2705 gr. donnèrent 0.5840 gr. de AgI.
Trouvé: CH_3 13.79.
Calculé pour $C_6H_{10}O_6(CH_3)_2$: 14.44.

Le corps est soluble dans l'acide acétique et l'acétate d'éthyle, insoluble dans le benzène, le chloroforme et l'acétone.

La solution, obtenue par l'action de l'acide iodhydrique sur le composé, fut évaporée dans un bain de glycérine. La masse fut dissoute dans un peu d'eau bouillante et à la solution refroidie on ajouta de l'acide acétique. Les cristaux obtenus furent filtrés et dissous dans une petite quantité d'eau. La solution, décolorée par du noir animal, fut évaporée à un petit volume. Par l'addition d'alcool des aiguilles se déposèrent. Après séchage le corps fondit à 222°. Il ne possédait pas de pouvoir de rotation. L'inosite inactive fond à 225°.

Par l'action d'anhydride acétique et d'un peu d'acétate de sodium le corps est transformé en hexacétate. Son point de fusion fut trouvé à 217°, tandis que l'hexacétate de l'inosite inactive fond de 211 à 212°. Le corps n'est pas soluble dans l'eau.

0.5495 Gr., chauffés avec de la potasse caustique $^1/_{10}$ n., en ont neutralisé 77.— c c. Calculé pour $C_6H_6(C_2H_3O_2)_6$: 76.3 c.c.

Le tétracétate de diméthylinosite, obtenu d'une manière analogue, fondit à 195°. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans le benzène et le chloroforme.

Digitized by Google

0.3530 Gr., chauffés avec de la potasse caustique $^1/_{10}$ n., en ont neutralisé 36.9 c.c. Calculé pour $C_6H_6(C_2H_3O)_4CH_3O)_2$: 37.5 c.c.

Il résulte de ces déterminations que le corps est la diméthylinosite inactive.

Girard [1]) a obtenu aussi une diméthylinosite inactive, qu'il a nommée dambonite; il l'a préparée du caoutchouc des lianes de Gabone. Voici les constantes de dambonite, mentionnées par lui, comparées à celles du corps obtenu du latex de Melaboeai.

	Dambonite.	diméthylinosite inactive de Melaboeai.
formule	$C_6H_{10}O_6(CH_3)_2 + 3\,H_2O$	$C_6H_{10}O_6(CH_3)_2$
point de fusion	195°	206°
tétracétate	$C_6H_6(C_2H_3O_2)_4(CH_3O)_2$	$C_6H_6(C_2H_3O_2)_4(CH_3O)_2$
point de fusion	193°	195°.

Il me paraît que ces deux corps sont identiques, et qu'il s'est glissé une faute dans la formule de la dambonite. Je n'ai pu constater d'eau de cristallisation. Les grands cristaux qui se déposèrent de l'eau-mère et qui ont été mentionnés ci-dessus, ne possédaient pas non plus d'eau de cristallisation.

Buitenzorg, Oct. '07.

---

[1]) Beilstein I, p. 1052.

Digitized by Google

Etudes sur la formation simultanée des produits de substitution isomères du benzène,
PAR *M.* A. F. HOLLEMAN.

(*Onzième mémoire*).

Nitration des acides ortho- et isophtaliques,
PAR *M.* J. HUISINGA.

Le dosage des quantités relatives des isomères, qui se forment en nitrant l'acide benzoïque sous diverses circonstances, a été exécuté par M. HOLLEMAN [1]). La nitration des acides phtaliques ortho et iso peut contribuer de nouveau à la connaissance de l'influence que deux groupes exercent simultanément sur un troisième groupe qui entre dans le noyau benzénique. Pour atteindre le but proposé il fallait nitrer quantitativement les acides phtaliques, et comparer les quantités relatives des isomères, qui se forment, avec celles des produits de la nitration de l'acide benzoïque.

---

[1]) Ce Rec. 18, 267. Après lui M. B. R. DE BRUIJN a encore déterminé la quantité relative des isomères en nitrant l'acide benzoïque en présence d'un excès d'acide sulfurique concentré. Il a dissout 10 gr. d'acide benzoïque dans 33 c.M.^{3} d'acide sulfurique concentré; la température fut maintenue à + 30°, tandis qu'il introduisait très lentement 4 c.M.^{3} d'acide nitrique de 97.6 %, de sorte que la température ne s'éleva pas.

Il a trouvé alors:

19.6 % d'ortho, 75.5 % de méta, 4.9 % de para, tandis que la nitration avec de l'acide nitrique seul, à cette même température, a donné:

22.3 % d'ortho, 76.5 % de méta, 1.2 % de para. La quantité de l'isomère para s'est donc augmentée au dépens de celle de l'isomère ortho.

Digitized by Google

Au début de cette recherche, les deux dérivés nitrés de l'acide phtalique étaient plus spécialement connus par les expériences de M. Miller (A. 208, 223). Quant aux dérivés nitrés de l'acide isophtalique, l'acide nitro-isophtalique symétrique, produit principal de la nitration de l'acide isophtalique, était aussi parfaitement connu. Des deux autres, que la théorie fait entrevoir, un seulement était connu, sans toutefois qu'on connût bien ses propriétés. Pour atteindre le but que je m'étais proposé, il fallait donc d'abord préparer ces deux autres isomères et étudier leurs propriétés, afin de pouvoir les retrouver dans le produit brut de la nitration de l'acide isophtalique.

PRÉPARATION DES ACIDES NITROPHTALIQUES.

I. ACIDES NITRO-ORTHOPHTALIQUES α ET β.

Pour la préparation de ces acides j'ai suivi la méthode décrite par M. Miller; je les ai donc obtenus par l'action d'acide nitrique-sulfurique sur l'acide phtalique. Quoique l'acide nitrophtalique β ne soit pas si facile à obtenir à l'état pur par cette voie que par l'oxydation de la nitro-orthophtalide, je l'ai choisie parce que la phtalide elle-même est moins accessible que l'acide phtalique.

A 100 gr. d'acide phtalique on ajouta un mélange de 150 gr. d'acide nitrique, p. sp. 1.5, et de 150 gr. d'acide sulfurique de 100 %, et l'on chauffa doucement. Le mélange se dissolvait rapidement et après un court laps de temps une réaction eut lieu, qui dégagea un grande quantité de vapeurs rutilantes. Après quelques minutes ce dégagement gazeux se modéra, après quoi je continuai l'opération sur le bain-marie encore pendant une couple d'heures. Une partie du produit de la nitration se déposa. Après avoir abandonné le mélange nitré encore 12 heures à lui même, les acides nitrophtaliques furent précipités par addition à la solution

Digitized by Google

du même volume d'eau, et la masse cristalline obtenue fut débarrassée de l'acide par filtration à la trompe.

Le mélange des acides, coloré en jaune par de l'acide picrique et probablement par d'autres produits d'oxydation, pesait 110 gr. Je ne me suis pas servi de l'extraction à l'éther, vu qu'il me semblait en traitant ainsi une petite portion, qu'il n'y avait pas de résidu. On peut cependant bien employer la grande différence de solubilité des acides nitrophtaliques α et β dans l'éther pour séparer rapidement l'acide nitrophtalique α du reste du mélange. Ce dernier acide se dissout fort difficilement à la température ordinaire; les premières extractions contiennent donc principalement l'acide nitrophtalique β avec tous les produits accessoires jaunes. Cependant, l'acide nitrophtalique α se purifie aussi facilement par la cristallisation dans une solution aqueuse. Par l'évaporation de cette solution jusqu'à ce qu'un commencement de cristallisation se montrât, par la filtration, le refroidissement et la répétition de cette opération, 57 gr. d'acide nitrophalique α à l'état plus ou moins pur furent séparés. J'avais pour me guider un excellent aide, le microscope, avec lequel je pouvais constater si de petites quantités de la combinaison isomère étaient encore présentes dans la cristallisation. Car, tandis que l'acide nitrophtalique β forme des groupes cristallins concentriques, l'acide α se dépose en beaux cristaux isolés. L'acide nitro-orthophtalique α ainsi obtenu fut purifié par plusieurs recristallisations dans l'eau chaude; son point de fusion fut trouvé à 220°. La fusion s'effectua ici par la méthode indiquée par M. Miller, c'est à dire dans des tubes capillaires scellés.

La liqueur-mère, qui était colorée d'un jaune intensif, fut évaporée et bien séchée; le résidu fut dissout dans la double quantité d'alcool et éthérifié sur le bain-marie par l'action de quelques pourcents de gaz chlorhydrique sec; le mélange résultant des éthers nitrophtaliques β neutre et acide et d'acide picrique fut précipité par l'addition d'eau, et les parties acides composantes furent éloignées

Digitized by Google

par une solution de soude. Pour la purification de l'éther β neutre cité plus haut je pus employer avec avantage, au lieu de la recristallisation dans l'alcool, la distillation sous pression réduite.

Par cette opération le point de fusion fut aussitôt élevé jusqu'à 30°. Il se fixa ensuite, par des recristallisations dans l'alcool, à 34°. J'exécutai la saponification de l'éther en ajoutant par petites portions à la solution alcoolique chauffée la quantité calculée de potasse caustique. Le sel de potasse blanc se sépara immédiatement et fut lavé avec de l'alcool, dans lequel il est difficilement soluble; il fut ensuite dissous dans de l'eau. L'acide nitrophtalique β fut alors mis en liberté de son sel de potasse par de l'acide chlorhydrique dilué, extrait avec de l'éther et, après la distillation de l'éther, recristallisé. Vu que la solution aqueuse, à l'évaporation du dissolvant, devient une masse visqueuse, dont l'acide nitro-orthophtalique β se sépare fort lentement, et que l'alcool et l'éther ne sont pas recommandables non plus par suite de l'efflorescence de l'acide contre la paroi de la capsule de cristallisation, j'ai cherché un autre dissolvant plus pratique; je l'ai trouvé dans l'acide acétique glacial, dont l'acide nitré se sépare en petits cristaux, colorés tant soit peu en jaune.

L'acide pur fond à 164°—166°; à 157° on peut toutefois déjà constater une contraction de la matière, et après résolidification elle fond à 157°.

II. ACIDES NITRO-ISOPHTALIQUES.

A. *Acide nitro-isophtalique symétrique.*

Pour la préparation de cet acide on partit de l'acide isophtalique, qui par la nitration donne presque entièrement cet acide. Afin de pouvoir contrôler, si par cette réaction se forme seulement de l'acide symétrique, je devais prendre

Digitized by Google

comme point de départ de l'acide isophtalique absolument pur.

Je l'ai préparé ainsi.

Le m. xylène pur du commerce fut bouilli en quantité de 100 gr., dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant, avec la quantité calculée d'une solution alcaline de permanganate de potasse. Au bout de 24 heures environ le permanganate était entièrement décoloré; la solution du sel de potasse formé fut alors séparée par filtration du peroxyde de manganèse déposé.

Par l'addition d'acide chlorhydrique, l'acide isophtalique se sépara en fines aiguilles, dont la quantité s'élevait à environ 45% du poids du m. xylène employé. Le produit ainsi obtenu n'est pas encore pur, mais contient de l'acide téréphtalique, le m.-xylène du commerce n'étant pas tout à fait exempt de p. xylène. Pour la séparation complète des acides isophtalique et téréphtalique je les convertis en sels de baryte [1]). Le sel de baryte de l'acide isophtalique est facilement soluble dans l'eau, par contre celui de l'acide téréphtalique l'est difficilement. Une fois séparé ce dernier entre seulement en dissolution après un chauffage prolongé avec beaucoup d'eau. On versa de l'eau sur l'acide isophtalique obtenu et on le neutralisa sous échauffement avec du carbonate de barium. Ensuite l'excès de carbonate de barium et le téréphtalate de baryte non dissous furent filtrés; le résidu fut lavé avec de l'eau chaude et le filtratum partiellement évaporé; dans cette opération le sel de baryte de l'acide téréphtalique se déposa en grande partie comme une masse amorphe sur les parois de la capsule. Après filtration le liquide fut évaporé de nouveau jusqu'à ce qu'il fût presque à sec, et la masse obtenue fut digérée avec peu d'eau doucement chauffée. Il restait encore une minime quantité de sel téréphtalique indissoute.

---

[1]) Voir Storrs et Fittig. A. **153**, 269.

Digitized by Google

Ces opérations furent répétées encore une fois; l'isophtalate de barium fut obtenu ensuite parfaitement pur par recristallisation. L'acide isophtalique mis en liberté par de l'acide chlorhydrique fut encore recristallisé dans de l'alcool et fondait à environ 330°.

La nitration fut exécutée avec la quantité quintuple d'acide nitrique fumant. L'acide isophtalique s'y dissout rapidement, sans se nitrer directement cependant. Afin qu'une nitration ait lieu, on doit chauffer environ dix heures sur le bain marie pour une quantité de 10 grammes. Une nitration complète a eu lieu, quand un échantillon du liquide, versé dans l'eau, ne donne plus de précipité. Quand on veut cependant avoir la certitude complète, que tout est nitré, il est nécessaire, ou bien de titrer le mélange séché, ou bien d'examiner microscopiquement le précipité qui apparaît toujours après quelque temps en versant la solution dans de l'eau. La différence entre l'acide isophtalique qui se dépose en aiguilles très fines, et l'acide nitro-isophtalique qui forme de minces lamelles oblongues, est très caractéristique.

La réaction a lieu sous la formation de petites quantités de peroxyde d'azote. Après que la fin de l'action de l'acide nitrique eût été constatée par un des procédés indiqués plus haut, le liquide fut évaporé et le résidu dissout dans un peu d'eau chaude. Par refroidissement l'acide nitro-isophtalique symétrique se sépara en jolies lamelles brillantes, tandis que la liqueur-mère qui était fortement colorée en jaune contenait, outre une petite quantité de ce même acide, un résidu qui se distinguait par une plus grande solubilité dans l'eau. Le produit principal fut purifié par cristallisation dans l'eau et fondait à 255°—256°. Je l'ai aussi purifié en le convertissant en sel de calcium, combinaison se colorant en rouge à la lumière, et difficilement soluble dans l'eau. Comme point de fusion de l'acide, isolé de nouveau de ce sel, je constatai encore 255°—256°. L'acide nitro-isophtalique se cristallise, comme nous l'avons

Digitized by Google

déjà dit, en jolies lamelles fines. Celles-ci se dissolvent fort difficilement dans l'eau froide, facilement dans l'eau chaude ainsi que dans l'alcool et l'éther; elles se séparent de la solution aqueuse avec une molécule d'eau de cristallisation. Je trouvai cette teneur en eau de cristallisation en la déterminant très peu de temps après que l'acide se fut séparé de la solution aqueuse. Une partie fut immédiatement titrée, après une pression réitérée entre du papier à filtrer, avec une lessive de potasse 0.0489 N. Pour 130 mgr. d'acide il fallut 23.24 c.c. de lessive, correspondant à $23.24 \times 0.0489 \times \frac{229}{2}$, c'est à dire à 130.1 mgr. d'acide avec 1 mol. d'eau, tandis que $23.26 \times 0.0489 \times \frac{238}{2} =$ 135.2 mgr. correspondraient à une teneur d'eau d'une mol. et demie. Une autre portion, qui avait été conservée une nuit entre du papier à filtrer, fut chauffée jusqu'à 110° et donna le résultat suivant:

pesé: 1.9738 gr. d'acide;
perte d'eau: 0.1607 gr. c'est à dire 8.14 %;
calculé pour 1 mol. d'eau 7.86 %.

Selon M. Beyer [1]) cet acide se cristallise avec une mol. et demie d'eau.

Dans le chapitre suivant je ferai part de mes déterminations de la solubilité dans l'eau.

L'identification de la partie la plus soluble dans l'eau du produit brut de la nitration donna bien des difficultés; en fin de compte, par des recristallisations réitérées et l'examen microscopique des cristallisations, je suis arrivé à la conclusion, que c'était l'acide mono-nitro-isophtalique asymétrique. Les produits jaunâtres, cités plus haut, quoique présents en fort petites quantités, exercèrent une influence sur la cristallisation et rendirent la recherche

---

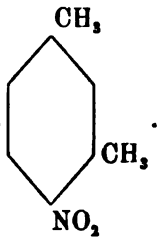
[1]) J. pr. (2) 22,352; 25,470.

Digitized by Google

beaucoup plus difficile. Après la description des autres acides nitro-isophtaliques, je prouverai que le produit accessoire est en effet l'acide nommé.

B. *Acide nitro-isophtalique asymétrique.*

J'ai préparé cet acide en soumettant à l'oxydation le nitro. m. xylène correspondant



. Ce nitro-xylène se forme par l'action de l'acide nitrique sur le m. xylène. La préparation a été décrite par M. Harmsen [1]; ce savant porta très lentement le m. xylène dans la triple quantité refroidie d'acide nitrique fumant; il soumit ensuite le produit à la distillation dans un courant de vapeur d'eau, après l'avoir lavé avec de l'eau et avec une lessive diluée, et il termina la purification par une distillation dans un courant d'acide carbonique. Il obtint le nitro. m. xylène à l'état d'une substance liquide jaune, bouilllant à 238°.

Selon Beilstein et Kreussler [2]) il n'est pas nécessaire après la distillation à la vapeur d'eau de se servir d'un courant d'acide carbonique dans la seconde distillation, les combinaisons qui contiennent plusieurs groupes nitro et qui sont explosives, ne distillant pas avec la vapeur d'eau.

J'ai nitré à différentes températures; je constatai que toujours une partie du m. xylène reste inaltérée, tandis que d'autre part des produits de nitration plus élevés se forment. Je travaillai d'abord de la manière suivante. A la triple quantité d'acide nitrique j'ajoutai par un entonnoir à robinet, et tout en agitant continuellement, du m. xylène; ensuite le mélange fut versé dans de l'eau. La température fut main-

---

[1]) B. **18**, 1558.
[2]) A. **144**, 169.

Digitized by Google

tenue à 30° pendant la nitration; l'acide nitrique employé avait un poids spécifique de 1.52; en versant le liquide dans l'eau le produit nitré se sépara comme une masse solide, dont on ne put obtenir, à la distillation par vapeur, qu'une petite quantité de combinaison mononitrée. Le résultat fut plus satisfaisant à une température de nitration d'environ 0°. De 25 gr. de xylène j'obtins un poids égal de combinaison nitro, qui fut précipitée par de l'eau en forme d'huile brunâtre. En distillant à la vapeur d'eau du xylène inaltéré, qui surnage sur l'eau, passa d'abord. Quand les gouttelettes commencèrent à se déposer au fond du vase, on changea de récipient; 17 gr. de combinaison mononitro furent recueillis. On arrêta la distillation, quand la combinaison dinitro solide commença à se déposer dans le réfrigérant. La nitration à 0° avec de l'acide nitrique du p. s. de 1.48 me donna les meilleurs résultats. J'ajoutai alors le xylène, d'abord très lentement, ensuite plus rapidement, et je versai le mélange nitré immédiatement dans de l'eau. J'obtins de 100 gr. de xylène, après distillation à la vapeur, environ 85 gr. de nitroxylène.

Celui-ci doit encore être soumis à la distillation fractionnée, et possède à l'état pur un point d'ébullition de 238°.

Pour obtenir l'acide nitro-isophtalique on se servit d'une solution alcaline de permanganate de potasse en petit excès; en travaillant en solution acide une oxydation presque complète avec dégagement d'acide carbonique a lieu. Le matras, dans lequel l'oxydation s'effectua, fut placé sur un bain-marie ou sur une petite flamme, de sorte que le point d'ébullition ne fut pas atteint. L'oxydation se fait lentement, ce qui est dû en partie à la non-miscibilité du nitroxylène avec l'eau; en outre le peroxyde de manganèse entraîne une partie du xylène vers le fond et l'abrite contre l'action de l'oxydant.

Pour remédier à ces inconvénients on employa un agitateur. Après la décoloration du permanganate (pour 5 gr. de nitro-xylène cette opération exigea environ 10 heures) on filtra le dioxyde de manganèse, on lava avec de l'eau chaude

Digitized by Google

et l'on évapora partiellement la solution; ensuite l'acide fut isolé par addition d'acide chlorhydrique, dissous dans de l'éther et après évaporation de celui-ci cristallisé dans l'eau. Pendant l'oxydation il y a des pertes, vu qu'une partie est toujours oxydée plus loin. On obtient de cette façon de 20 gr. de xylène 12 à 13 gr. d'acide.

En titrant je trouvai, que je n'avais pas obtenu uniquement l'acide bibasique désiré, mais un mélange avec un point de fusion peu précis d'un acide mono- et d'un acide bibasique.

En cristallisant dans l'eau, les deux parties composantes furent séparées. La première fraction avait un point de fusion de 207°—210°, la seconde fondait à 235°—244°. La première cristallisation était l'acide monobasique (acide nitrotoluique). De la seconde j'obtins par cristallisation, après une purification sur du noir animal, un acide qui fondait à 245°. Cet acide est assez soluble dans l'eau froide, environ 1 sur 100 parties d'eau à 25°, donc notablement plus que l'acide symétrique; je l'obtins toujours sans eau de cristallisation en petites lamelles assez épaisses. Dans l'eau chaude, l'alcool et l'éther il est facilement soluble.

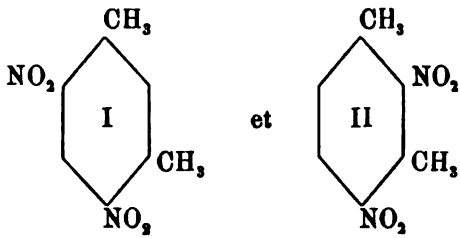
C. *Acide nitro-isophtalique vicinal.*

Le meilleur chemin pour obtenir l'acide 1. 2. 3-nitro-isophtalique me semblait être l'oxydation du nitro-xylène correspondant. J'ai trouvé que cette méthode en effet était bonne. Toutefois ce nitroxylène vicinal n'est pas facile à préparer, quoiqu'on puisse se servir dans ce but de différentes méthodes. J'en ai employé une mentionnée par M. Grevingk [1]), mais vu le mauvais rendement je n'obtins le xylène vicinal qu'en petite quantité, qui était toutefois suffisante pour obtenir quelques grammes de l'acide vicinal. J'ai préparé de plus grandes quantités de ce dernier en partant du même nitro-m-xylène vicinal, que „la fabrique de produits chimiques de Thann et Mulhouse" livre au commerce.

[1]) B. 17, 2422.

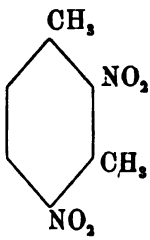
Digitized by Google

M. Grevingk a entre autres remarqué, qu'en transformant le m. xylène en dinitroxylène avec de l'acide nitro-sulfurique, deux combinaisons se forment:

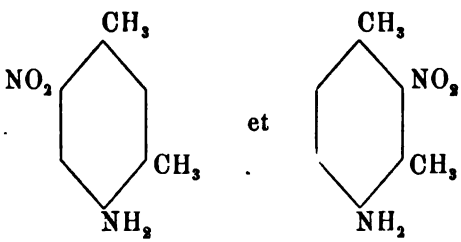


tandis que la nitration avec l'acide nitrique seul ne donnait que la combination symétrique I.

Pour 100 gr. de xylène ce savant emploie 700 gr. d'acide sulfurique à 100% et 300 gr. d'acide nitrique fumant, en refroidissant avec de la glace et du sel marin à 8°. Par ce traitement il ne se formait, selon ses observations, jamais plus de 25% de la combinaison vicinale



. Par la réduction avec l'hydrogène sulfuré les deux combinaisons dinitrées se transforment en xylidines qui ont la structure suivante:



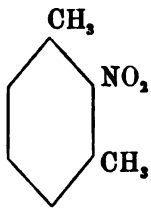
De cette dernière on peut obtenir le nitroxylène vicinal.

Ces xylidines peuvent être séparées facilement par leur solubilité dans l'éther de pétrole et dans l'eau.

Digitized by Google

Donc au lieu de séparer les combinaisons dinitrées, ce qui demande beaucoup de travail, et de réduire ensuite l'isomère vicinal, il est plus avantageux de réduire d'abord le mélange et d'isoler ensuite la xylidine vicinale avec un des dissolvants nommés.

M. Grevingk élimina le groupe amido de la xylidine vicinale en introduisant celle-ci dans une solution alcoolique de nitrite d'éthyle, à laquelle on avait ajouté de l'acide sulfurique. La combinaison diazotée, qui se forme, perd à l'échauffement de l'azote et donne le nitro-xylène vicinal



.

Je nitrai le xylène en faisant tomber goutte à goutte et fort lentement le m. xylène par un entonnoir à robinet, et en refroidissant avec de la glace et du sel marin, dans la quantité décuple d'acide nitrique-sulfurique [7 parties d'acide sulfurique à 100°/₀ sur 3 parties d'acide nitrique fumant]. Je nitrai en une fois des portions de 50 gr.; chaque opération me prit environ une heure. Il était nécessaire de travailler à basse température, pour éviter la formation de quantités considérables du dérivé trinitré, qui même à 0° était assez importante.

Le mélange versé dans de l'eau déposa les combinaisons nitrées formées, qui furent digérées avec de l'alcool. Le dérivé trinitré resta indissous. Ensuite le mélange des dinitro-xylènes fut soumis à la réduction, ou bien le dinitro-xylène symétrique, qui est moins soluble que l'isomère vicinal, fut séparé en partie et le reste du mélange employé pour la réduction. Pour la réduction le mélange fut dissous dans l'alcool, quelques cc. d'ammoniaque furent ajoutés et un courant d'hydrogène sulfuré fut dirigé à travers le liquide jusqu'à saturation en chauffant doucement. Le matras, agité de temps en temps, était fermé au moyen

Digitized by Google

d'un bouchon, par lequel passait le tube pour l'hydrogène sulfuré; l'augmentation de poids fut déterminée. La solution se colora rapidement en rouge sombre et sépara du soufre. Après évaporation d'une partie de l'alcool la solution chauffée fut filtrée du soufre; ensuite on évapora jusqu'à siccité presque complète. Le résidu fut extrait avec de l'eau acidulée avec de l'acide chlorhydrique pour dissoudre les xylidines, qui furent ainsi séparées du soufre et de la combinaison dinitrée inaltérée.

Les produits de réduction, séparés de la solution acide par addition de carbonate de soude, furent traités avec de la ligroïne. En chauffant avec ce dissolvant la xylidine vicinale, combinaison cristallisant en longues aiguilles jaunes, se dissout, tandis que de son isomère coloré en rouge seulement une très petite quantité entre en dissolution. Par le refroidissement, outre des aiguilles jaunes, de petits cristaux rouges se déposent, qui sont éloignés par triage ou par répétition de l'expérience. Cette méthode pour la préparation de la nitro xylidine vicinale donna un rendement beaucoup plus petit que celui que Grevingk indique; tandis que celui-ci dit avoir obtenu 25 % de la combinaison vicinale, je n'ai pas réussi à obtenir du mélange plus de quelques pourcents du produit vicinal. Des modifications dans les quantités relatives des acides nitrique et sulfurique, ou dans la concentration de l'acide nitrique, ne donnèrent aucune amélioration du résultat.

Elimination du groupe amido de la nitroxylidine vicinale.

J'ai opéré de la manière suivante. A une solution de 9 gr. de nitrite d'amyle dans environ 100 c.c. d'alcool absolu j'ai ajouté 7 gr. d'acide sulfurique, et ensuite une solution alcoolique de 5 gr. de nitroxylidine. Un précipité blanc du sulfate de diazonium correspondant se sépare qui, par un échauffement modéré, entre en dissolution. L'opéra-

Digitized by Google

tion fut alors poursuivie en faisant bouillir sur un bain-marie.

Le nitroxylène vicinal se forme sous un abondant dégagement d'azote, tandis que la couleur rouge de la solution disparaît. En distillant à la vapeur d'eau j'obtins le nitroxylène nommé en quantité satisfaisante sans la forme d'une huile jaunâtre. Son point d'ébullition est de 221°.

Oxydation du nitro-m.xylène vicinal.

De même que pour le xylène asymétrique l'oxydation eut lieu ici par une solution alcaline de permanganate au bain-marie. La décoloration ne s'effectue que lentement; pour une quantité de 10 gr. de nitro-xylène quelques jours de chauffage sont nécessaires. Pour l'agrandissement de la surface de contact le matras fut muni d'un agitateur. Après que le permanganate eut été décoloré on filtra du peroxyde de manganèse formé. L'acide formé fut obtenu de la solution de son sel de potasse par addition d'acide chlorhydrique; l'acide organique se sépara à cause de sa petite solubilité dans l'eau. Ici aussi, comme dans la préparation de l'acide asymétrique (page 269), un acide monobasique s'était formé en petite partie. Cet acide nitrotoluique est encore moins soluble que l'acide nitro-isophtalique, et peut être facilement séparé par cristallisation. L'acide nitro-isophtalique cristallise en jolies aiguilles brillantes assez solubles dans l'eau chaude, difficilement solubles dans l'eau froide, et fond à 300°. Il ne contient pas d'eau de cristallisation et est facilement soluble dans l'alcool et l'éther, dont il se sépare en petites aiguilles.

Examen plus approfondi des produits accessoires de la nitration de l'acide isophtalique.

Après avoir préparé séparément chacun des trois acides nitro-isophtaliques, je pus soumettre à un examen comparatif le produit qui se forme en petite quantité à côté de l'acide

Digitized by Google

nitré symétrique dans la nitration de l'acide isophtalique. La plus grande partie de l'acide symétrique fut d'abord séparée du reste du mélange nitré par cristallisation dans l'eau. Ce reste, titré avec une lessive de potasse $^1/_{20}$ normale, semblait n'être pas dépourvu d'acide dinitré. J'ai alors chauffé séparément les trois acides nitro-isophtaliques pendant 12 heures avec de l'acide nitrique p. s. 1.5 sur un bain-marie; après évaporation j'ai examiné s'ils étaient convertis en partie en acide dinitré; le résultat fut, que l'acide symétrique était tout à fait inaltéré, l'acide vicinal était nitré pour environ 10 % et l'acide asymétrique pour 25 %. La présence du dérivé dinitré indique donc celle des deux derniers acides, tandis que la plus grande solubilité dans l'eau rend probable la présence de l'acide asymétrique. Car la solubilité de l'acide asymétrique est environ 6 fois plus grande que celle de l'acide symétrique, tandis que l'acide vicinal est environ aussi soluble que ce dernier. On ne réussit d'abord pas à identifier microscopiquement les cristaux, vu que les produits accessoires jaunes et la combinaison dinitro, toujours présents, rendent la cristallisation difficile et une identification impossible.

En faisant cristalliser le produit accessoire en différentes fractions, j'obtins à la fin quelques cristaux qui avaient une grande analogie avec les petites plaquettes de l'acide asymétrique et qui étaient faciles à distinguer des minces lamelles allongées de l'acide symétrique. Une nitration, faite à 30° avec de l'acide nitrique réel, donna un produit qui n'était que faiblement coloré en jaune, et qui ne contenait pas de combinaison dinitro. De ce produit j'obtins des cristaux qui sans aucun doute étaient de l'acide asymétrique, et qui avaient aussi le point de fusion 245° de cette combinaison. La quantité du produit accessoire comporte toujours seulement quelques pourcents du mélange nitré; je ne pouvais donc disposer que de petites quantités, qui étaient insuffisantes pour déterminer la structure. Les déterminations de la solubilité, qu'on trouve dans le

Digitized by Google

chapitre suivant, prouvent définitivement que j'avais vraiment entre les mains l'acide asymétrique.

Car, si le produit de la nitration était effectivement un mélange des acides symétrique et asymétrique, alors sa solubilité, en ajoutant une excès de ces acides, devait être la même que celle d'un mélange des deux acides préparés séparément. Or, c'est ce que les expériences ont confirmé. Je crois donc avoir démontré l'inexactitude de l'assertion de Claus et Wijnduam, qu'un acide seulement prend naissance. Je veux encore remarquer, qu'ils prirent comme critérium un point de fusion de 248°. Mes déterminations des points de fusion de l'acide symétrique m'ont toutefois démontré, que l'acide pur fond à 255°—256°.

TABLEAU DES POINTS DE FUSION ET DES SOLUBILITÉS DES CINQ ACIDES NITROPHTALIQUES ET ISOPHTALIQUES.

J'ai déterminé les solubilités à 25°. Un petit flacon fermé hermétiquement et contenant une quantité arbitraire d'eau avec un excédant d'un des acides, fut placé dans un bain, muni d'un agitateur et porté à la température nommée. On agita pendant 3 à 4 heures. Dans ce temps la saturation était atteinte, ce dont je m'assurai toujours par la répétition des observations. Le flacon fut alors placé verticalement dans le bain, et après que l'acide non dissous se fût déposé, une partie de la solution fut transportée dans une petite bouteille de pesage et pesée.

A cet effet le flacon, dans lequel se trouvait la solution, fut muni d'un bouchon percé deux fois; l'un des trous était traversé par un petit tube de verre débouchant au-dessus du niveau du liquide; par le second passait un tube recourbé deux fois, et muni à sa partie inferieure, qui plongeait jusqu'au fond du liquide, d'un petit tampon d'ouate. En soufflant dans le premier tube la solution fut

Digitized by Google

pressée à travers le tampon d'ouate, filtrée et recueillie dans la petite fiole de pesage. Celle-ci fut pesée et la solution titrée avec une lessive d'environ $^1/_{20}$ normale.

On connut par là la quantité d'acide qui était présente dans la partie pesée de la solution; par un calcul simple on pouvait en déduire la solubilité en pourcents.

	Point de fusion.	Solubilité en % dans l'eau de 25°.	Moyenne de la colonne précédente.
acide nitro-orthophtalique α.	220°	2.042 2.047 2.048 2.054	2.048
acide nitro-orthophtalique β.	164°—166°		très soluble.
acide nitro-isophtalique symétrique sans eau de cristallisation.	255°—256°		0.220
acide nitro-isophtalique symétrique avec eau de cristallisation [1]).	255°—256°	0.157 0.158 0.157	0.157
acide nitro-isophtalique asymétrique.	245° se colorant légèrement en brun	0.968 [2]) 0.967 0.966 0.967	0.967
acide nitro-isophtalique vicinal.	300° se colorant en brun.	0.216 0.216 0.217	0 216

[1]) Perd son eau de cristallisation à environ 115°.

[2]) La solubilité de cet acide diminue, quand on le laisse plusieurs jours en contact avec de l'eau; probablement il y a formation d'un hydrate.

Digitized by Google

Nitration quantitative des acides orthophtalique et isophtalique.

Pour les nitrations quantitatives j'ai employé l'acide nitrique réel, avec lequel on peut obtenir, comme différentes expériences de M. Holleman l'ont prouvé, des produits de nitration qui ne contiennent que fort peu d'impuretés. Les expériences furent faites à 30°. Pour juger des résultats obtenus avec les acides phtaliques, une comparaison est nécessaire avec les données concernant la nitration de l'acide benzoïque. Or les déterminations avec ce dernier acide ont été faites à 0° et + 30°; je devais donc employer une de ces deux températures. La marche des réactions déjà fort lente à 30°, et qui certainement se ralentirait encore à 0°, m'a décidé à travailler seulement à la première température. Les mélanges obtenus furent analysés selon la „méthode des solubilités", une des trois méthodes pour leur examen, dont M. Holleman s'est servi. Les deux autres, celle des poids spécifiques et celle des points de fusion, ne pouvaient être employées ici; les points de fusion très élevés des acides nitrés s'y opposent, et plus encore la formation d'anhydrides et la décomposition, qui ont lieu chez quelques-uns d'entre eux.

A. *Acide orthophtalique.*

Vu que deux combinaisons nitrées se forment de l'acide orthophtalique, j'avais à analyser un mélange de deux acides. En général la marche de l'examen est la suivante. On détermine d'abord minutieusement la solubilité d'une des parties composantes; ensuite une quantité pesée du mélange avec un excédant de cette partie composante sont

Digitized by Google

mis en contact avec un poids connu du dissolvant, et digérés avec celui-ci jusqu'à ce que plus rien n'entre en solution. La quantité employée du dissolvant doit être suffisante pour donner la certitude, que l'autre partie composante entre entièrement en solution. Par une détermination de la solubilité on trouve alors combien est entré en solution, tandis que de la solubilité connue de l'une des parties on peut calculer la quantité de celle-ci qui est présente. La différence donne la quantité de la deuxième partie composante qui se trouvait dans le mélange pesé; la composition du mélange en pourcents est trouvée ensuite par le calcul.

Cependant, on ne doit toutefois pas perdre de vue que la solubilité d'une substance peut être modifiée par la présence d'une autre. En général, quand il s'agit de deux acides, une diminution de la solubilité est à prévoir. Il était donc nécessaire, avant de passer à l'examen, de connaître ces changements, et de déterminer les solubilités des mélanges, obtenus en ajoutant des quantités variables d'un des acides à une quantité donnée de la solution saturée de l'autre. Par interpolation la composition du mélange peut ensuite être déterminée exactement.

Comme dissolvant j'ai choisi l'eau; tandis que la solubilité de l'acide nitrophtalique α surpasse à peine 2 %, l'acide nitrophtalique β s'y dissout fort facilement; les concentrations avec lesquelles on devait travailler n'étaient donc pas trop grandes pour obtenir au moyen de titrages une précision satisfaisante, tandis qu'en même temps je pouvais à volonté modifier la quantité d'acide nitrophtalique β, c'est à dire la quantité du mélange dans des limites très étendues, sans devoir craindre que ce dernier acide ne se dissolve pas complètement.

J'ai, afin d'obtenir un tableau de la solubilité, agité chaque fois 100 gr. d'eau avec un excédant d'acide nitro-orthophtalique α et des quantités croissantes d'acide β; j'ai obtenu les résultats suivants.

Digitized by Google

A 100 gr. d'eau (température 25.0°) on a ajouté un excédant d'acide-α et

de l'acide β.	Solubilité totale en %.	Moyennes de la colonne II.	Acide-α en solution en %.
0 m.gr.			2.048
100 „	2.138	2.138	2.038
200 „	2.261	2.261	2.061
300 „	2.387	2.387	2.087
500 „	2.598 2.610	2.605	2.105
1 gr.	3.212 3.213 3.209 3.211	3.211	2.211
2 „	4.424 4.432	4.428	2.428
3 „	5.63 5.67	5.65	2.65
4 „	6.91 6.93	6.92	2.92

De ce tableau il résulte, que seulement pour des concentrations faibles de l'acide nitrophtalique β la solubilité de l'acide α diminue un peu, que toutefois en présence de plus grandes quantités de β celle-ci augmente considérablement. On s'attendrait à ce que le contraire eût lieu, par suite de la diminution de l'ionisation. Or cette augmentation de la solubilité n'est pas un cas isolé; M. Holleman a observé la même chose pour les acides nitrobenzoïques o et m; ces acides isomères provoquent de même, quand ils sont dissous ensemble, une augmentation de leur solubilité respective. Le phénomène est expliqué par M. Holleman, qui dit: je n'ai plus comme dissolvant de l'eau pure, mais par suite de la grande concentration j'ai un autre menstrue.

La nitration de l'acide phtalique fut exécutée comme il suit. L'acide fut ajouté à une quantité sextuple d'acide nitrique réel; le flacon contenant le mélange fut bien fermé et placé dans l'obscurité dans un bain de 30°. Dans des expériences antérieures j'avais constaté que la nitration

Digitized by Google

avait lieu fort lentement. A cet effet j'avais examiné de temps en temps en séchant et titrant des échantillons d'une autre portion, traitée de la même manière, et j'avais observé que pour que la nitration fût complète, l'action de l'acide devait être prolongée pendant plusieurs jours. Après trois semaines le produit de la nitration fut séparé de l'acide nitrique en plaçant celui-ci sur de la chaux ou en évaporant la solution après une dilution convenable avec de l'eau; le résidu fut pulvérisé et débarrassé des dernières traces d'acide nitrique en le chauffant longtemps à 110°. Il se composait alors entièrement du dérivé mononitré et n'était coloré que légèrement en jaune, de sorte qu'une purification pouvait être supprimée. Du produit ainsi préparé pour l'analyse, différentes quantités furent pesées; chacune fut introduite dans 100 gr. d'eau et, après addition d'un excédant d'acide nitro-orthophtalique α, transportée dans l'agitateur. Dans le tableau suivant on trouve les solubilités trouvées et la composition centésimale qui en fut déduite au moyen des solubilités déterminées pour l'acide α.

Sur 100 gr. d'eau on ajouta un excédant d'acide nitro α avec

du produit de la nitration.	Solubilité totale.	Moyennes de la colonne II.	Solubilité corrigée de l'acide α.	Concentration calculée de l'acide β; en même temps poids en grammes.	Pourcents d'acide β.
1/2 gr.	2.322 2 328 2.323	2.324	2.073	0.251	50.2
1 »	2.618 2.611 2.612 2.617	2.615	2.107	0.508	50.8
2 »	3.234 3.226	3.230	2.214	1.016	50.8
4 »	4.442 4.446	4.444	2.431	2.013	50.4
					moyenne 50.5 %

Digitized by Google

La composition du mélange nitré est donc: 49.5 % d'acide nitro-orthophtalique α et 50.5 % d'acide nitro-orthophtalique β. D'après mon évaluation des quantités à peu près égales des deux acides nitrés se forment de même, en nitrant avec un mélange des acides nitrique et sulfurique.

B. *Acide isophtalique.*

La nitration de l'acide isophtalique fut exécutée tout à fait de la même manière que pour l'acide orthophtalique. Elle procède également avec lenteur. L'acide se dissout vite; après un jour une partie de l'acide nitrophtalique s'est déjà séparée, mais il faut quelques semaines pour que la nitration soit complète. Après que l'acide nitrique eut été éloigné presque entièrement par évaporation sur de la chaux vive, les derniers restes furent éloignés comme précédemment par échauffement prolongé du mélange de nitration trituré finement. Les impuretés jaunâtres peuvent être négligées, le produit que l'on obtient n'étant que très faiblement coloré.

En l'analysant je dus tenir compte de la possibilité, que trois isomères s'étaient formés. La marche de l'examen suivant la méthode des solubilités est en général la suivante en un tel cas. D'abord on détermine la solubilité des isomères deux à deux; ensuite on introduit une quantité pesée du mélange avec un excès de deux des composants dans un poids connu d'eau; après que la saturation s'est effectuée on détermine la solubilité. La différence entre la solubilité observée, et celle des deux combinaisons présentes en excès, donne la quantité du troisième isomère qui se trouve dans le poids connu du mélange. On agit de la même manière à l'égard des autres composants.

Ici aussi l'influence de chacun des trois isomères sur la solubilité des deux autres ensemble doit être déterminée expérimentalement. Comme dissolvant on se sert le mieux de l'eau. La petite solubilité du produit principal (0.157 %) rend la détermination des produits accessoires aisée, aussi

Digitized by Google

quand leur quantité est petite, l'augmentation de la solubilité devenant alors rapidement importante.

Je n'ai pas tout à fait suivi la méthode décrite plus haut; vu que je m'étais déjà convaincu par des recherches qualitatives que seulement l'acide asymétrique avait été formé comme produit accessoire, j'ai fait usage de cette observation et j'ai commencé par déterminer approximativement la quantité totale du produit accessoire. Je portai à cet effet des quantités pesées du mélange à examiner dans 100 gr. d'eau, et j'attendis jusqu'à ce que, en employant l'agitateur, le point de saturation fût atteint. Le produit principal est fort peu soluble, et je pus donc être certain que la solution en était saturée. Le résultat de cet examen préalable fut, que les solubilités trouvées, en employant différentes quantités du mélange nitré, ne s'accordaient pas du tout entre elles. J'obtins par exemple les chiffres suivants. Pour 2 gr. du mélange je trouvai une solubilité de 0.284, donc en tout 284 mgr. étaient passés en solution. Sans tenir compte d'un changement possible dans la solubilité du produit principal, il y avait donc 284 — 157 = 127 mgr. présents du produit accessoire, c'est à dire plus de 6 %. Pour 1 gr. la solubilité était de 0.243, correspondant à 8.6 % du produit accessoire et pour 0.250 gr. de 0.238, ce qui s'accorderait avec plus de 30 %. Il est clair que, quelle que soit la modification de la solubilité du produit principal par la présence d'isomères, ces valeurs ne sont pas conciliables entre elles; le dernier chiffre indiquerait une teneur élevée du produit accessoire, ce que l'examen qualitatif avait déjà rendu fort improbable.

Cette contradiction s'explique de la manière suivante. Dans une des fioles j'avais encore augmenté l'excédant du produit principal en y ajoutant un peu d'une préparation faite antérieurement, et j'y trouvai une solubilité beaucoup plus petite. Vu que dans la nitration quantitative j'avais obtenu l'acide à l'état anhydre et que la préparation de l'acide nitrophtalique symétrique contenait de l'eau de cristalli-

Digitized by Google

sation, la cause des contradictions pourrait se trouver là. En effet, pour la solubilité de l'acide anhydre la valeur 0.220 fut trouvée, qui est beaucoup plus grande que celle de l'acide hydraté, ce qui explique les différences. L'expérience prouvait également que l'acide anhydre s'hydrate à 25°. Afin d'être certain d'obtenir toujours la forme stable, j'ai ajouté aux mélanges pour toutes les déterminations suivantes un excès de l'acide hydraté.

La détermination de la quantité totale du produit accessoire fut répétée et donna pour résultat qu'en employant 2 gr. du mélange et 100 gr. d'eau, les quantités suivantes: 0.195 } 0.196 entraient en solution.
0.197 }

On devait encore constater l'influence des deux autres acides nitrophtaliques sur la solubilité de symétrique.

Quantité ajoutée en mgr.	Solubilité totale.	Moyennes de la colonne II.	Solubilité corr. de l'acide sym.
1. acide nitré vicinal.			
0 mgr.			0.157
50 „	0.182 0.186	0.184	0.134
100 „	0.224 0.226 0.228	0.226	0.126
excès		0.337	
2. acide nitré asym.			
50 mgr.		0.184	0.134
100 „	0 228 0.230	0.229	0.129
3. acide vic. et acide asym.			
50 + 50 mgr.	0.226 0.224	0.225	0.125
100 + 100 „		0.319	0.119

Digitized by Google

Les deux isomères causaient une diminution de solubilité à peu près égale. Les déterminations furent toutes faites à 25° sous addition de 100 gr. d'eau et d'un excédant d'acide hydraté symétrique. Il résulte de la grande concordance des chiffres sous 1 et 2, que l'influence des deux isomères est à peu près la même; ceux-ci amoindrissent la solubilité de l'acide nitrophtalique symétrique, comme on doit s'y attendre.

Par interpolation on peut déjà déduire avec une assez grande certitude du nombre 0.196 donné ci-dessus, qu'il y avait environ 60 mgr. de produit accessoire dans 2 grammes du mélange nitré. Cette interpolation peut être faite aussi bien dans la série de l'acide asymétrique que dans celle de l'acide vicinal, et les chiffres sous 3 font voir que, quand ces acides se trouvent ensemble, la diminution de la solubilité indique de même environ 60 mgr.

Dans la supposition, que seulement l'acide asymétrique formerait le produit accessoire, la quantité en peut être déterminée plus minutieusement. Je préparai à cet effet un mélange de 60 gr. d'acide asymétrique et d'un excès d'acide symétrique (hydraté) et trouvai une solubilité de 0.194. Le nombre 0.196 trouvé précédemment indiquerait donc 62 mgr. d'acide asymétrique dans 2 gr. du mélange nitré.

Il était alors facile de constater, si cette supposition était exacte. Dans ce cas 1 gr. du mélange nitré contenait 31 mgr. d'acide asymétrique et devait donner, mêlé avec un excès des acides symétrique et vicinal, la même solubilité que 31 mgr. d'acide asymétrique avec un excès des deux acides nommés en dernier lieu. Si une partie du produit accessoire était de l'acide vicinal, alors cette partie n'augmenterait pas la solubilité totale, et la solubilité du premier mélange serait donc moindre que celle du dernier. Le résultat fut le suivant:

1 gr. du mélange nitré + acide symétrique (excès) + acide vicinal (excès): $\left.\begin{matrix}0.365\\0.361\\0.356\end{matrix}\right\}$ 0.361

Digitized by Google

30 Mgr. d'acide asymétrique + acide symétrique (excès) + acide vicinal (excès) : 0.356; 31 mgr. donneraient donc 0.357.

Ces nombres s'accordent assez bien, et la supposition, que l'acide asymétrique était le seul produit accessoire présent, est donc exacte. Sur 2 gr. il y avait donc 62 mgr. de cet acide, c'est à dire 3.1 %.

Pour le contrôle j'ai encore déterminé si la solubilité du mélange nitré avec un excès des acides symétrique et asymétrique est la même que celle de ces deux acides ensemble. Je trouvai les chiffres suivants:

mélange nitré + acide 1 . 3 . 4 + acide 1 . 3 . 5	1.559
acide 1 . 3 . 5 + acide 1 . 3 . 4	1.555

donc une bonne concordance.

Remarquons encore que la solubilité d'un mélange des acides symétrique et asymétrique n'est pas constante; après qu'un maximum est atteint au bout de quelques heures, elle diminue lentement. Le maximum dépend de l'excès des deux acides dans le mélange. Probablement cette conduite dépend de la formation d'un hydrate de l'acide asymétrique (voir pag. 276 [2]).

Les nombres cités ci-dessus furent obtenus avec des mélanges qui contenaient le même excès des deux acides.

La quantité d'acide asymétrique dont je pouvais encore disposer ne me permit pas d'approfondir entièrement cette question. Pour cette raison je n'ajoute pas ici les observations que je fis à ce sujet; je crois qu'il vaut mieux en différer la publication jusqu'à ce que j'aurai entièrement examiné cette question.

La composition du mélange, déduite de mes observations, est donc 3.1 % d'acide asymétrique et 96.9 % d'acide symétrique.

Digitized by Google

Aperçu des résultats.

1. La préparation à l'état pur des acides nitrophtaliques α et β est améliorée.
2. L'acide nitro-isophtalique vicinal $C_6H_3.\underset{1}{CO_2H}.\underset{2}{NO_2}\underset{3}{CO_2H}$ est préparé pour la première fois et les propriétés de celui ci,, ainsi que celles de l'acide nitro-isophtalique asymétrique $C_6H_3.\underset{1}{CO_2H}.\underset{3}{CO_2H}.\underset{4}{NO_2}$ sont étudiées.
3. La nitration quantitative de l'acide phtalique a donné pour résultat, qu'à 30° avec de l'acide nitrique réel il se forme 49.5 % d'acide nitrophtalique α sur 50.5 % d'acide β.
4. Dans la nitration de l'acide isophtalique il se forme comme produit accessoire seulement l'acide nitré asymétrique. En nitrant avec de l'acide réel à 30° la composition du produit de la nitration est: 96.9 % d'acide symétrique sur 3.1 % d'acide asymétrique.

Digitized by Google

Sur l'acide iminodiacétique et quelques-uns de ses dérivés,

PAR *M.* W. J. A. JONGKEES [1]).

INTRODUCTION.

Les corps, qui possèdent deux ou plusieurs fonctions chimiques, se comportent quelquefois d'une manière assez imprévue, si ces fonctions sont de nature fort antagoniste. C'est le cas pour l'acide iminodiacétique.

Etant base (amine) et acide à la fois, un examen de sa conduite mène avant tout à la question: quel est le caractère, qui résulte de ces deux fonctions? Est-ce qu'elles se neutralisent, et en résulte-t-il un sel, comme il en provient toujours d'une base (amine) et d'un acide? Ou bien, une de ces fonctions prédomine-t-elle, de sorte que le produit reste encore base (amine) ou acide? Et dans ce cas: l'autre fonction (ou bien la résultante signalée) a-t-elle complètement disparu? Peut-on la faire reparaître en neutralisant la première?

Voila quelques questions qui se posent, quand on s'occupe du corps signalé. La littérature chimique n'y répond que fort incomplètement; le nombre des dérivés de ce corps est restreint. Par les recherches suivantes j'ai augmenté ce nombre, et j'ai tâché d'établir ainsi la conduite de ce corps vis à vis de divers agents.

[1]) D'après ma thèse pour le doctorat en chimie. Janvier 1908, Leyde, Kooyker.

Digitized by Google

Comme le nom l'indique, le caractère le plus évident du corps qui nous occupe est celui d'acide. C'est donc la fonction d'acide, qui l'emporte: la fonction basique a disparu dans le corps libre.

Heintz [1]) qui l'a préparé pour la première fois en établit la composition avec une intuition chimique vraiment remarquable, mais, sous l'influence de la théorie de types de Gerhardt, il inventa la dénomination peu recommandable d'acide diglycolamidique; c'est sous ce nom seulement que le corps se trouve indiqué dans „Beilstein".

Eschweiler [2]) qui prépara le dinitrile et qui, en l'hydrolysant, le transforma en acide, lui donna le nom d'acide iminoacétique; celui d'acide iminodiacétique me paraît plus précis.

Sa formule, conforme à cette dénomination $HAz < \begin{matrix} CH_2COOH \\ CH_2COOH \end{matrix}$, n'exprime que très imparfaitement les propriétés du corps en question. Certainement on y retrouve le caractère acide: cependant la formule exige un acide bibasique, quoi qu'on n'ait affaire qu'à un acide monobasique, comme l'indique le titrage par l'alcali. Et puis, de la fonction d'amine secondaire, R_2AzH, apparaissant dans la formule donnée, on ne retrouve pas de trace: en vain tâcherait-on d'y introduire le groupe acétyle, soit par l'anhydride acétique, soit par le chlorure d'acétyle; le corps reste absolument insensible aussi vis-à-vis de l'éther chloroformique, le phosgène et le chlorure de thionyle. Quant à la cause de ces deux propriétés, il faut la chercher dans la neutralisation de l'amine par l'un des deux groupes carboxyliques, d'où résulte la formation d'un sel, tandis que l'autre carboxyle reste intact et peut librement agir comme acide. Ainsi le corps doit être considéré non comme „acide bibasique + amine secondaire", mais comme „acide

---

[1]) Ann. 122, pg. 254.
[2]) Ann. 278, pg. 231.

Digitized by Google

monobasique + sel d'ammonium''. Il faut donc appliquer la formule, soit monomoléculaire

$$\begin{array}{l} H_2 \\ Az < \begin{matrix} O \\ CH_2 \end{matrix} > CO \\ \diagup \\ CH_2 \\ | \\ COOH \end{array} \quad \text{ou bien dimoléculaire} \quad \begin{array}{l} H_2Az < \begin{matrix} O—CO—CH_2 \\ CH_2—CO—O \end{matrix} > AzH_2 \\ \diagup \qquad\qquad\qquad \diagdown \\ CH_2 \qquad\qquad\qquad CH_2 \\ | \qquad\qquad\qquad\qquad | \\ COOH \qquad\qquad\qquad COOH \end{array}$$

Cette façon d'écrire nous rappelle les bétaïnes: la stabilité du sel inter-(ou intra)moléculaire envers les alcalis confirme cette impression. Or la chaîne fermée des bétaïnes s'ouvrit sous l'influence des acides inorganiques: ici le traitement par l'acide chlorhydrique remplace de la même manière le sel organique par le chlorure de l'amine, en mettant en liberté la fonction d'acide.

De cette façon l'acide est devenu bibasique et doit être représenté par la formule $HCl—HAz < \begin{matrix} CH_2COOH \\ CH_2COOH \end{matrix}$. Ce caractère bibasique se montre par l'éthérification: le traitement par l'alcool et l'acide chlorhydrique fournit un diéther-sel de la formule $HCl . HAz < \begin{matrix} CH_2 . COOR \\ CH_2 . COOR \end{matrix}$. Et dans ce dernier corps enfin il est possible de démontrer la fonction d'amine: si l'on enlève l'acide chlorhydrique par un alcali, l'amine, ne réagissant plus avec le carboxyle, apparaît par ses qualités ordinaires. Ainsi le diéther-sel libre a une réaction alcaline en solution aqueuse et, par son atome d'hydrogène mobile, une grande aptitude à réagir avec l'anhydride acétique, l'éther choroformique et le phosgène.

L'introduction des groupes $CH_3—CO—$, $CH_3O—CO—$ et $—CO—$, par suite de ce traitement, donne naissance à des éthers-sels d'autres acides; ceux-ci, pourvu que leur existence soit possible, diffèrent de l'acide non substitué sur deux points: d'abord ils ne donnent plus de sels stables avec les acides minéraux, et puis ils sont bibasiques à l'état libre, non parce que l'amine se neutralise, mais puisque l'amine comme telle n'existe plus: étant devenue amide, elle n'influence plus les carboxyles de la

Digitized by Google

molécule. Quelques représentants de ce genre de corps, acides iminodiacétiques (Az) substitués, se rencontrent dans la littérature. Heintz [1]) a obtenu le dérivé nitrosé et trouva dans le sel de barium 1 Ba sur 1 molécule d'acide (tandis que l'iminodiacétate de barium ne contient que 1 Ba sur 2 molécules d'acide); les acides minéraux ne se combinent pas non plus à ce corps. Puis, Bischoff et ses collaborateurs ont accompli la synthèse des acides alphyl iminodiacétiques: selon Walden [2]) ces acides doivent être considérés comme bibasiques.

Enfin on peut classer parmi ces corps l'acide nitrilotriacétique: le substituant CH_2COOH exerce une influence qu'on peut estimer négative en considérant la non-formation de sels par ce corps avec les acides minéraux, positive si c'est le caractère bibasique et non tribasique de cet acide, qui frappe notre attention. Ceci mène à la conclusion, que l'influence du groupement CH_2COOH sur l'amine, à laquelle il est lié, est douteuse et on se demande, à quelle amine secondaire l'acide imidodiacétique peut être comparé.

Une série de corps, comparable à celle qui se compose du glycocolle, de l'acide iminodiacétique et de l'acide nitrilotriacétique, est formée par les amines phénylées. Quant à la tendance de se combiner aux acides minéraux, une analogie parfaite existe: l'aniline, comme le glycocolle, se combine à plusieurs acides même organiques; la diphénylamine, comme notre acide, se combine seulement aux acides minéraux en formant des sels que l'eau est capable d'hydrolyser; la triphénylamine comme l'acide nitrilotriacétique ne se combinent plus à aucun acide.

Cependant il existe une grande différence entre l'acide iminodiacétique et la diphénylamine par rapport à la mobilité de l'hydrogène de l'amine. Dans ce dernier corps

---

[1]) Ann. **138**, pg. 300.
[2]) Z. Ph. Ch. X, pg. 646.

Digitized by Google

cet hydrogène peut se remplacer par des métaux: dans l'acide iminodiacétique au contraire aucune tendance à cette réaction ne peut être remarquée. Aussi l'introduction du groupe éthyle dans la diphénylamine a lieu par le traitement avec l'alcool éthylique et l'acide chlorhydrique sec, tandis que l'acide iminodiacétique forme seulement son diéther-sel; une substitution à l'azote ne put jamais être constatée.

Par cette conduite notre acide se rapproche plus d'une autre amine secondaire, la dibenzylamine: tous les deux s'alkylent à l'azote, lorqu'on les traite par l'iodure d'alkyle et l'alcool en tube fermé. Cependant la comparabilité à la dibenzylamine a ses bornes: le groupement benzylique est d'une influence moins négative que celui de CH_2COOH; la dibenzylamine et même la tribenzylamine forment avec les acides minéraux des combinaisons stables, non hydrolysées par l'eau.

Nous résumons donc: la fonction d'amine secondaire dans l'acide iminodiacétique est d'un tel caractère, qu'on la classe le mieux entre la diphénylamine, plus négative, et la dibenzylamine, plus positive. Reste à observer, que l'hydrogène des groupes CH_2, dans toutes les réactions citées dans la littérature, ou décrites dans mes recherches, n'a donné aucun signe de mobilité. Ses dérivés, alkylés à ces endroits, ont été synthétisés de matières, qui possédaient déjà ces alkyles (à comparer les publications récentes de M.M. Ciamician [1]) et Stadnikoff [2]), ainsi que les travaux de Erlenmeyer [3]) sur l'acide iminodicapronique et de Bischoff [4]) sur les dérivés aromatiques).

---

[1]) Ber. **39**, pg. 3942.
[2]) Ber. **40**, pg. 1014, pg. 4350 et pg. 4357.
[3]) Ann. **177**, pg. 141.
[4]) l. c.

Digitized by Google

Partie expérimentale.

CHAPITRE PREMIER.

Dérivés de l'acide iminodiacétique non substitués à l'azote.

Parce que c'est le nitrile de l'acide iminodiacétique, qui a fourni tout le matériel pour les recherches suivantes, je vais signaler ce corps avant de mentionner l'acide lui-même.

Iminodiacéto-nitrile $HAz(CH_2CAz)_2$.

Préparation: Aux indications de M. Eschweiler [1]) sur la préparation de ce corps je veux seulement ajouter qu'on fait bien de refroidir la solution d'urotropine et d'acide cyanhydrique par de l'eau de 15°: la cristallisation tarde alors de se produire, mais les cristaux sont plus blancs, et se conservent mieux, que si cette précaution est omise.

Propriétés: La substance est peu soluble dans l'éther, plus dans le benzène et le chloroforme bouillants, très bien dans l'alcool éthylique et l'eau bouillants; l'eau la décompose. Point de fusion 76—77°, conforme aux indications de M. Eschweiler (l. c.). Le nitrile montre les réactions d'une amine secondaire (voir chap. II) et d'un dinitrile. Comme tel il subit l'hydrolyse, qui a lieu aussi bien sous l'influence d'une base que sous celle d'un acide: ces réactions vont être mentionnées chez les corps suivants, qui en sont les produits.

Acide iminodiacétique $HAz(CH_2COOH)_2$.

Préparation: On obtient l'acide en hydrolysant le nitrile par une solution aqueuse de baryte bouillante (Eschweiler).

Propriétés: La substance, décrite déjà par Heintz [2]), est peu soluble dans l'eau froide, très bien dans l'eau bouillante; l'alcool méthylique n'en dissout que des traces,

---

[1]) Ann. 278, pg. 229.
[2]) Ann. 122, pg. 276.

Digitized by Google

d'autres dissolvants n'en dissolvent rien. Envers les alcalis l'acide iminodiacétique, aussi bien que ses homologues (comparez Ciamician et Stadnikoff l. c.), se comporte comme s'il était acide monobasique. Le sel de barium et celui d'ammonium, comme l'a déjà remarqué Heintz, contiennent un équivalent de base sur une molécule d'acide: quant au sel de potassium, ce n'est que d'un mélange de deux molécules de KOH et d'une molécule d'acide, que j'ai pu isoler le sel acide $HAz < \begin{matrix} CH_2COOK \\ CH_2COOH \end{matrix}$: Iminodiacétate monopotassiqu .

248.1 mgr. de sel de potassium, décomposés par l'acide sulfurique, donnèrent 126.0 mgr. K_2SO_4.

Trouvé: 22.8 % K.
Calculé: 22.8 % K.

Le sel d'ammonium, décrit par Heintz, se décompose à ± 190°; sous la pression ordinaire Heintz constata un dégagement d'ammoniaque et d'eau, tandis que la matière se carbonisait. Si l'on chauffe sous pression réduite (15 m.m.) la formation d'un corps nouveau est constatée: l'imide de l'acide iminodiacétique (voir plus tard), formée suivant l'équation:

$$HAz < \begin{matrix} CH_2—COOH \\ CH_2—COOAzH_4 \end{matrix} \longrightarrow HAz < \begin{matrix} CH_2—CO \\ CH_2—CO \end{matrix} > AzH + 2\,H_2O.$$

Elle se trouve sublimée contre les parois de la cornue. Cependant le rendement en est tellement minime, que l'intérêt de cette réaction n'est que théorique.

L'acide iminodiacétique est extrêmement stable: il semble indifférent aux agents anhydrisants, et à ceux qui pourraient effectuer une formation de chlorure d'acide. L'anhydride acétique ne le dissout pas, il le carbonise seulement: ce n'était qu'en ajoutant de l'acide sulfurique, qu'on obtint une solution qui déposait des cristaux blancs, lesquels, séparés à la trompe, et lavés par l'anhydride acétique, contiennent de l'acide sulfurique et se montraient si hygroscopiques que, placés dans un dessicateur sur l'acide sulfu-

Digitized by Google

rique, ils déliquescèrent; sur de l'anhydride phosphorique ils se décomposèrent en noircissant cette matière.

Le formation d'un anhydride de l'acide iminodiacétique par chauffage à son point de décomposition ne se réalisa point: j'ai constaté un dégagement d'eau et d'acide carbonique, tandis que la masse se carbonisait. Le point de décomposition fut trouvé à ± 245°, dépendant de la vitesse de chauffage. Eschweiler (l. c.) donne 225°, Johnson et Mc. Collum [1]) 235—236°.

Chlorhydrate de l'acide iminodiacétique $HCl—HAz(CH_2COOH)_2$.

Préparation: *a*) L'acide iminodiacétique pulvérisé et en suspension dans de l'alcool absolu se combine à une molécule d'HCl, lorsqu'on fait passer un courant de ce gaz sec par le liquide à froid. Après le lavage par l'alcool un dosage de chlore donna:

156.2 mgr. de AgCl fournis par 184.0 mgr. de chlorhydrate.
Trouvé: 21,0 % Cl.
Calculé pour $C_4H_8O_4AzCl$ 20.9 % Cl.

b) On obtient le chlorhydrate en grands cristaux clairs, en dissolvant l'acide iminodiacétique dans peu d'acide chlorhydrique aqueux étendu, et en versant sur le liquide une couche de HCl concentré:

212.0 mgr. donnèrent 179.2 mgr. de AgCl.
177.7 mgr. „ 12.4 c.c. d'azote (14.6° C., 773 m.m.)
Trouvé: 8.3 % Az 20.91 % Cl.
Calculé pour $C_4H_8O_4AzCl$: 8.3 % Az 20.94 % Cl.

c) En hydrolysant le nitrile de l'acide iminodiacétique par l'acide chlorhydrique concentré, on obtient le chlorhydrate de l'acide iminodiacétique, lorsque la réaction n'est que peu modérée.

30 gr. de nitrile, mélangés à 75 c.c. d'acide chlorhydrique aqueux (35 %), s'échauffent spontanément; lorsque

[1]) American Chem. Journal 1906, pg. 65.

Digitized by Google

le liquide entre en ébullition on plonge le ballon dans de l'eau glacée; l'ébullition persiste et le nitrile entre en solution; puis, la réaction terminée, on verse le liquide dans une capsule; aussitôt commence une cristallisation qui change la solution en masse solide [1]). Par recristallisation dans l'eau le chlorhydrate peut être obtenu à l'état pur.

Propriétés: Le chlorhydrate de l'acide iminodiacétique est décomposé par la chaleur à ± 255°, avec dégagement de gaz et carbonisation.

Comme l'acide lui-même son chlorhydrate montre une résistance extraordinaire aux agents déshydratants ou formant des chlorures d'acides. Tandis que les acides succinique et glutarique, chauffés à 40° avec leur poids double de chlorure d'acétyle, entrent en solution en formant leurs anhydrides (Mol, ce Rec. 26 pg. 381), la même réaction ne donna aucun résultat avec notre chlorhydrate: la dissolution n'eut pas lieu, le corps fut retrouvé intact. Le chlorhydrate résiste à l'action du chlorure de thionyle, ainsi qu'à celle de PCl_5. La méthode de M. Fischer [2]), consistant dans l'emploi de PCl_5 et de chlorure d'acétyle à la température ordinaire, n'a donné aucun résultat. Probablement c'est l'insolubilité complète du chlorhydrate dans les agents cités, qui est la cause de cette conduite. L'aptitude du chlorure de thionyle pour former des chlorures d'acide doit être cherchée (selon H. Meyer) dans sa propriété d'être fréquemment un bon dissolvant.

Chlorhydrate d'iminodiacétate diméthylique $HCl—HAz(CH_2COOCH_3)_2$.

On fait passer de l'acide chlorhydrique sec par une suspension bouillante de 6 grammes du chlorhydrate de

---

[1]) Pour la préparation de l'éther méthylique par l'alcool méthylique et l'acide chlorhydrique sec, cette masse, filtrée à la trompe, lavée et desséchée à 100°, peut servir comme telle; le chlorure d'ammonium, présent dans le produit, ne gêne point du tout pour cette réaction.

[2]) Ber. 38, pg. 606.

Digitized by Google

l'acide iminodiacétique dans 20 gr. d'alcool méthylique. Après une ou deux heures on obtient une solution claire. En refroidissant le liquide se remplit d'aiguilles blanches qui, séparées à la trompe et lavées, montrent le point de fusion de 183° sous dégagement de gaz. Une grande pureté du chlorhydrate de l'acide n'est point nécessaire; on peut très bien se servir du produit brut de l'hydrolyse du nitrile par de l'acide chlorhydrique concentré: on filtre à chaud du chlorure d'ammonium non dissous; le liquide brun foncé dépose une cristallisation abondante et assez blanche; une fois recristallisé dans l'alcool méthylique le produit est pur.

Analyse:

201.7 mgr. donnèrent 146.7 mgr. AgCl.
317.8 mgr. „ 19.9 c.c. d'azote (760.0 m.m., 22°).
368.0 mgr. „ 208.9 mgr. H_2O et 491.8 mgr. CO_2.

Donc trouvé: 17.99 % Cl, 7.1 % Az, 6.31 % H et 36.45 % C.
Calculé pour $C_6H_{13}O_4AzCl$: 17.92 % Cl, 7.1 % Az, 6.01 % H et 36.45 % C.

Chlorhydrate d'iminodiacétate diéthylique $HCl . HAz(CH_2COOC_2H_5)_2 . H_2O$.

Ce corps ne s'obtient pas aussi facilement que le précédent à cause de sa grande sensibilité vis-à-vis de toute impureté ainsi que l'humidité de l'air. Cette fois on fait passer par le chlorhydrate de l'acide iminodiacétique, recristallisé plusieurs fois, bien séché et pulvérisé, et en suspension dans quatre fois son poids d'alcool éthylique absolu et bouillant, un courant d'HCl sec. Après la dissolution et le refroidissement rien ne se dépose: on distille l'alcool à pression réduite. Il reste un sirop clair, qui se solidifie quand on le traite par l'éther absolu. La masse obtenue, comprimée entre du papier buvard, est recristallisée dans l'acétone; on obtient à la fin de beaux cristaux clairs, p. de f. 74°, qui selon l'analyse contiennent une molécule d'eau.

Digitized by Google

Analyse:

227.1 mgr. donnèrent 134.8 mgr. AgCl.
292.9 mgr. „ 173 6 mgr. AgCl.
217.8 mgr. „ 11.5 c.c. Az (765.3 m.m., 21.5°).
150.9 mgr. „ 101.9 mgr. H_2O et 216.8 mgr. CO_2.
187.8 mgr. „ 124.4 mgr. H_2O et 271.7 mgr. CO_2.
528.7 mgr. perdirent sur de la chaux 39.8 mgr. H_2O.
771.5 mgr. „ sur de l'H_2SO_4 57.0 mgr. H_2O.

Trouvé : 14.69 et 14.66 % Cl, 6 0 % Az, 7.51 et 7.36 % H, 39.20 et 39.46 % C, 7.53 et 7.39 % H_2O.

Calculé pour $C_8H_{18}O_5AzCl$: 14.60 % Cl, 5.8 % Az, 7.47 % H, 39.43 % C, 7.39 % H_2O.

Quant aux propriétés des deux corps précédents comparez la préparation de ceux qui suivent.

Iminodiacétate monoéthylique

$$HAz < \begin{matrix} CH_2-COOH \\ CH_2-COOC_2H_5 \end{matrix}$$

Si l'on fait passer un courant de AzH_3 par une solution de $HCl-HAz(CH_2COOC_2H_5)_2H_2O$ dans de l'alcool éthylique, il se dépose beaucoup de chlorure d'ammonium. Lorsqu'après quelque temps le liquide sent encore un peu l'ammoniaque, on filtre et évapore à demi, filtre encore et ajoute de l'éther; la substance organique, qui se dépose alors, est recristallisée dans l'alcool éthylique bouillant. A l'état pur, elle a un point de fusion de 175—176° (sous dégagement de gaz).

Analyse:

159.7 mgr. donnèrent 101.2 mgr. H_2O et 261.4 mgr. CO_2.
147.7 mgr. „ 11.4 c.c. d'azote (761 m.m., 13°).

Trouvé : 7.04 % H, 44.65 % C et 9.1 % Az.

Calculé pour $C_6H_{11}O_4Az$: 6.83 % H, 44.72 % C et 8.77 % Az.

Cet éther-sel est presque neutre au tournesol: la fonction d'acide dans ce corps est neutralisée pas celle d'imino secondaire.

La solution aqueuse, munie d'un peu d'acide chlorhydrique et évaporée, fournit le chlorhydrate de l'acide iminodiacétique, par saponification de la fonction éther-sel: p. de décomp. 250—255°. Si l'on fait passer de l'acide chlorhydrique sec

Digitized by Google

dans une solution alcoolique de cet éther-sel monoéthylique, en évitant tout échauffement, et qu'on ajoute alors lentement de l'éther, on obtient des cristaux de son chlorhydrate.

Analyse:

142.3 mgr. donnèrent 104.7 mgr. AgCl.

Trouvé: 18.20 % Cl; calculé pour $C_6H_{12}O_4AzCl$: 17.92 % Cl.

Cette substance, le chlorhydrate d'iminodiacétate monoéthylique, est très soluble dans l'eau et dans l'alcool éthylique; son point de fusion se trouve à 143°, tandis que le liquide se décompose à ± 150° avec dégagement de gaz. Si, en préparant le chlorhydrate d'iminodiacétate diéthylique; on évapore l'alcool non pas sous pression réduite mais au bain-marie, à l'air humide, une saponification partielle a lieu: la masse solide, obtenue comme d'ordinaire, n'est plus recristallisable dans l'acétone: en la dissolvant dans l'alcool éthylique, et en ajoutant de l'éther, on précipite consécutivement les chlorhydrates de l'acide iminodiacétique (I), de son éther monoéthylique (II) et de son éther diéthylique (III).

I) Fraction à p. de décomp. 250—255°.

112.1 mgr. donnèrent 91.6 mgr. AgCl (trouvé 20.2 % Cl, calculé 20.9 % Cl).

II) Fraction à p. de fusion 135—143°, p. de décomp. 150—160°.

214.1 mgr. donnèrent 164.1 mgr. AgCl (trouvé 18.1 % Cl, calculé 17.9 % Cl).

III) Fraction à p. de fusion 70—75°.

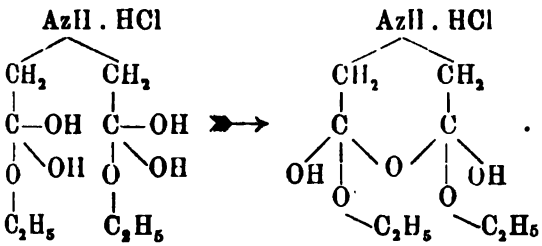
114.5 mgr. donnèrent 70.3 mgr. AgCl (trouvé 14.6 % Cl, calculé 15.2 % Cl).

Par cette facile saponification le chlorhydrate de l'éther diéthylique se distingue de celui de l'éther diméthylique. En outre le premier corps contient les éléments de l'eau, qui manquent à l'autre. Il est possible qu'il faille chercher la différence en stabilité des deux éthers-sels dans leur constitution, et que dans le premier cas la molécule d'eau appartient à cette constitution, et non à la cristallisation; dans ce cas il faudrait se représenter l'éthérification (reposant sur une formation d'eau, précédée d'une addition d'alcool) ayant lieu entre les deux carboxyles de la molécule selon:

Digitized by Google

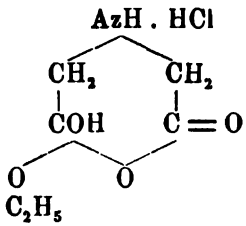
$$\begin{array}{l} C=O \\ OH \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} C<\begin{array}{l} OC_2H_5 \\ OH \end{array} \\ OH \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} C-OC_2H_5 \\ \| \\ O \end{array}$$

; on peut alors si figurer dans notre cas:

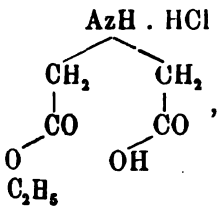


. Cette formule rend compte de la perte facile d'une molécule d'alcool:

le produit primaire



se réarrangera en



, l'éther monoéthylique trouvé. Aussi explique-t-elle l'absence totale de quelques propriétés ordinaires d'un éther-sel. Au lieu de la formation d'amide par l'ammoniaque (en solution aqueuse aussi bien qu'alcoolique, comme l'expérience nous l'apprit), la première réaction, perte d'une molécule d'alcool, a lieu: pas une trace de diamide ne put être trouvée. Avec l'éther diméthylique au contraire l'ammoniaque réagit seulement dans ce sens, en formant quantitativement la diamide, corps très stable. Pour l'éther diméthylique la formule ordinaire $HAz(CH_2COOCH_3)_2$ a entièrement raison d'être, l'éther diéthylique au contraire s'en distingue trop pour ne pas forcer à considérer la formule proposée.

Digitized by Google

Iminodiacétate diméthylique $HAz(CH_2COOCH_3)_2$.

Ce composé est mis en liberté de son chlorhydrate, lorsqu'on ajoute à la solution aqueuse très concentrée une quantité d'alcali équivalente à la teneur en acide chlorhydrique. On épuise par l'éther, évapore celui-ci après desséchement sur du sulfate de sodium fondu, et distille l'huile restante: point d'ébullition 126° (33 m.m.) ou bien 123.5° (16 m.m.); liquide clair, miscible à l'eau et à la plupart des dissolvants organiques. La solution aqueuse colore le tournesol en bleu; dans une solution concentrée l'acide chlorhydrique précipite le chlorhydrate en fines aiguilles: p. de fus. 183°.

Entouré d'air liquide, l'éther diméthylique devient hyalin; il reste solide à -70° (acide carbonique et éther), mais se fond aussitôt à -22° (glace et sel marin); on n'obtint pas de cristallisation.

Le poids spécifique fut déterminé avec un picnomètre;

$$\Delta\frac{16.5^\circ}{16.5^\circ} = \frac{1.1834}{1.0136} = 1.1675.$$

Analyse:

144.7 mgr. donnèrent 87.1 mgr. H_2O et 235.9 mgr. CO_2.
314.4 mgr. „ 23.5 c.c. d'Az (18°, 777 m.m.).
Trouvé: 6.70% H, 44.44% C, 8.71% Az.
Calculé pour $C_6H_{11}O_4Az$: 6.83% H, 44.72% C, 8.76% Az.

Les propriétés dues à l'hydrogène mobile de l'amine secondaire doivent être mentionnées dans le chapitre II; de celles dues aux groupes carboxyméthyliques nous citons la facile formation d'amide et nous ajoutons la saponification, qui peut être effectuée par l'eau bouillante, mais beaucoup plus facilement par les alcalis ou les acides minéraux.

Iminodiacétamide [1]) $HAz(CH_2COAzH_2)_2$.

Préparation: *a*) On dissout l'éther diméthylique susdit dans de l'alcool méthylique, saturé d'ammoniaque à 0°. Après

[1]) Heintz, Ann. 148, pg. 178.

Digitized by Google

quelques heures la diamide se dépose à l'état pur; p. de fus 143°.

b) On traite la combinaison de $AzH_3 . HCl . HAz . (CH_2COAzH_2)_2$ (voir plus loin) en solution aqueuse par l'oxyde d'argent, filtre du chlorure d'argent formé, évapore à pression réduite, jusqu'au point où toute l'ammoniaque est éloignée, filtre encore et évapore le liquide, exempt d'argent et d'halogène, sur de l'acide sulfurique dans un dessiccateur: on obtient de beaux cristaux clairs, contenant une molécule d'eau.

661.0 mgr. perdirent 79.2 mgr. H_2O.
Trouvé: 12.0 % H_2O.
Calculé: 12.08 % H_2O.

c) On combine au dinitrile de l'acide iminodiacétique les éléments de deux molécules d'eau. On peut effectuer cette combinaison sous l'influence d'acide chlorhydrique concentré, en évitant tout échauffement. Cependant il est très difficile de limiter la réaction à ce point; en général on obtient un mélange du corps désiré avec l'acide lui-même et sa monamide, tous les trois combinés à de l'acide chlorhydrique, qu'on peut en séparer pas l'oxyde d'argent. On atteint mieux ce but, si l'addition a lieu sous l'influence d'acide sulfurique [1]). On dissout 5 gr. de nitrile en 25 gr. d'acide acétique et l'on ajoute, en refroidissant, 25 gr. d'acide sulfurique. Après une journée on verse le liquide, qui s'est coloré en brun, sur de la glace, traite par du carbonate de barium, filtre et évapore: le mélange de diamide et d'acétate de barium est épuisé par de l'alcool éthylique bouillant et celui-ci, après refroidissement, dépose comme une masse cristalline la diamide assez pure, p. de f. 139°.

La méthode de Radziszewski [2]), hydratation de nitriles sous l'influence d'hydroperoxyde, ne m'a donné aucun résultat (comparez A. Deinert J. pr. Chem. 1895, Bd. 52, pg. 431).

---

[1]) Comparez Ber. 10, pg. 1060.
[2]) Ber. 18, pg. 355.

Digitized by Google

Analyse:
148.8 mgr. donnèrent 41.2 c.c. d'Az (17°, 757.5 m.m.)
Trouvé: 32.04 % Az.
Calculé pour $C_4H_9O_2Az_3$: 32.06 % Az.

Propriétés: L'iminodiacétamide fond à 143°; le liquide clair, maintenu à cette température, se brunit et se trouble en dégageant de l'ammoniaque. La diamide est bien soluble dans l'eau en lui donnant une réaction alcaline, peu soluble dans l'alcool, point dans les autres dissolvants ordinaires. Dans l'eau bouillante le corps est hydrolysé (voir la monamide).

Chlorhydrate d'iminodiacétamide
$HAz(CH_2COAzH_2)_2 . HCl$.

Préparation: Le chlorhydrate est obtenu, lorsqu'on fait passer de l'acide chlorhydrique sec par une solution de la diamide dans de l'alcool méthylique: c'est une poudre cristalline. Sa formation par l'hydrolyse partielle du dinitrile vient d'être mentionnée; j'ajoute celle par chauffage de la combinaison $HCl . HAz(CH_2 . COAzH_2)_2 . AzH_3$ à 100°.

Propriétés: Ce corps a un point de décomposition à 255° sous carbonisation complète et très typique. Il est soluble dans l'eau seulement.

Analyse:
208.4 mgr. donnèrent 179.3 mgr. AgCl.
164.6 mgr. „ 34.3 c.c. d'Az (16°, 772.4 m.m.)
Trouvé: 21.29 % Cl, 24.71 % Az.
Calculé pour $C_4H_{10}O_2Az_3Cl$: 21.20 % Cl, 25.06 % Az.

Monamide de l'acide iminodiacétique
$$HAz < \begin{matrix} CH_2—COOH \\ CH_2—COAzH_2 \end{matrix}$$

Préparation: *a*) Ce corps est obtenu à côté de la diamide dans la préparation de cette dernière, mentionnée sous *b*, par hydrolyse partielle du produit principal. Ce qui ne se dissout pas dans l'alcool méthylique bouillant, est recristallisé dans l'eau, qui prend une réaction faiblement acide

Digitized by Google

(et non alcaline comme avec la diamide). Il a un p. de décomp. à 210°.

b) La monamide fut encore obtenue par l'action de l'ammoniaque sur l'éther monoéthylique de l'acide iminodiacétique, en traitant cet éther par l'alcool saturé d'ammoniaque à 0°, dans un tube scellé, pendant quelques jours à la température ambiante. Le produit n'était pas tout à fait pur (20.6 % d'Az au lieu de 21.2 %), parce que la réaction n'est pas complète; une élévation de la température (à 100°) n'améliora point le résultat, au contraire!

Propriétés: Comme il a été mentionné déjà, le point de décomp. est à 210°: cependant à 90—100° on s'aperçut d'un changement, qui semblait annoncer une perte d'eau. Ceci est en effet le cas; les analyses avant et après dessèchement à 100° le confirment.

Avant: 171.0 mgr. donnèrent 27.6 c.c. Az (17.5°, 759 m.m.).
Après: 137.5 mgr. „ 24.5 c.c. Az (15.6°, 772.5 m.m.)
677.0 mgr. avaient perdu 81.0 mgr. H_2O.

Trouvé avant:	18.7 % Az	après 21.1 % Az	11.97 % H_2O.
Calculé pour $C_4H_{10}O_4Az_2$:	18.7 % Az	21.2 % Az	12.00 % H_2O.

Le sel mono-ammoniacal, mentionné plus haut (pag. 293), isomère de ce corps, ne perd point d'eau à 100°; je m'en suis convaincu. Chauffés à leur point de décomposition sous une pression réduite à 15 m.m., ces deux corps perdent deux molécules d'eau en formant l'imide (voir plus tard)

$$HAz<\begin{matrix}CH_2—COAzH_2\\CH_2—COOH\end{matrix}—H_2O \longrightarrow HAz<\begin{matrix}CH_2—CO\\CH_2—CO\end{matrix}>AzH.$$

L'eau se montra en grosses gouttes et l'imide se sublima contre les parois du ballon; aucune odeur d'ammoniaque n'était perceptible; le résidu montra une forte carbonisation.

Chlorhydrate de la monamide de l'acide iminodiacétique $HCl.HAz<\begin{matrix}CH_2—COOH\\CH_2—COAzH_2\end{matrix}$.

La monamide, dissoute dans l'alcool méthylique dilué d'eau, fixe une molécule d'acide chlorhydrique, lorsqu'on fait passer un courant de ce gaz par le liquide refroidi.

Digitized by Google

En même temps que le chlorhydrate de la diamide ce corps fut obtenu par l'hydrolyse partielle du dinitrile par de l'acide chlorhydrique concentré (voir sous *b* de la préparation de cette diamide).

Ce corps, soluble dans l'eau seulement, a un point de décomp. à 210°, par hasard le même que celui du corps précédent.

Analyse:
130.4 mgr. donnèrent 17.7 c.c. Az (757.4 m.m., 19°).
Trouvé: 15.5 % Az.
Calculé pour $C_4H_9O_2Az_2Cl$: 15.1 % Az.

Chlorhydrate d'iminodiacétamide et d'ammoniaque $AzH_3 . HCl . HAz(CH_2 . COAzH_2)_2$.

Préparation: Lorsqu'on ajoute du chlorhydrate de l'iminodiacétate diméthylique à une solution d'ammoniaque dans l'alcool méthylique, il ne se sépare point de chlorure d'ammonium (comme dans le cas de l'iminodiacétate diéthylique), mais tout se dissout, et après quelques heures de beaux petits cristaux clairs se sont formés.

Propriétés: Ces cristaux s'amollissent à ± 145°, mais ne sont complètement fondus qu'à 190°.

Analyse:
359.2 mgr. donnèrent 228.2 mgr. H_2O et 342.2 mgr. CO_2.
99.5 mgr. „ 26.1 c.c. Az (20°, 757.5 m.m.)
169.8 mgr. „ 133.6 mgr. AgCl.
Trouvé: 25.98 % C, 7.06 % H, 17.56 % O, 29.93 % Az et 19.27 % Cl.
Calculé pour $C_4H_{13}O_2Az_4Cl$: 26.02 % C, 7.04 % H, 17.35 % O, 30.35 % Az et 19.24 % Cl.

Le corps est très soluble dans l'eau, moins dans l'alcool méthylique bouillant. A 100° il dégage de l'ammoniaque: l'eau bouillante le décompose en ammoniaque et en chlorhydrate de l'iminodiacétamide. Par chauffage dans un courant d'air sec à 120—130° toute l'ammoniaque s'en va: 1.8177 gr. perdirent 167.9 mgr., c.-à.-d. 9.23 %; calculé 9.21 % pour une molécule d'ammoniaque. Le résidu avait le point de

Digitized by Google

décomp. à 255°, sous carbonisation, et la teneur en chlore exigée par le chlorhydrate de la diamide:

197.5 mgr. donnèrent 166.1 mgr. AgCl.
Trouvé: 20.81 % Cl.
Calculé: 21.20 % Cl.

Il est assez remarquable que dans la préparation, après quelques jours, à côté des cristaux mentionnés, vont se déposer aussi ceux d'iminodiacétamide, tout à fait exempts d'halogène, et à point de fus. exactement 143°. Il faut donc distinguer deux modes de dissociation, que peut subir le chlorhydrate d'ammoniaque et d'iminodiacétamide: 1°. à la température ordinaire, sous l'influence d'un excès d'ammoniaque en chlorhydrate d'ammonium et diamide, 2°. à température élevée, où se volatilise le composant le plus volatil, en ammoniaque et chlorhydrate de la diamide.

Selon la notation de M. Werner, on pourrait représenter ces réactions de la manière suivante:

$$\left[H\left\langle\begin{matrix}AzH_3\\AzH(CH_2COAzH_2)_2\end{matrix}\right.\right] \begin{matrix}\nearrow AzH_3 + Cl\,[H\ldots.AzH(CH_2COAzH_2)_2]\\ \searrow AzH(CH_2COAzH_2)_2 + Cl\,[H\ldots.AzH_3]\end{matrix}.$$

Iminodiacétimide $HAz<\begin{matrix}CH_2-CO\\CH_2-CO\end{matrix}>AzH$.

Préparation: Si l'on chauffe un des trois corps suivants: le sel d'ammonium, la monamide ou la diamide de l'acide iminodiacétique à son point de décomposition, sous une pression réduite à 15 m.m., dans un ballon dont on ne plonge qu'une partie dans un bain d'huile, on s'aperçoit bientôt d'une sublimation de petites aiguilles blanches aux parois froides du ballon, tandis que l'eau, qui s'est produite, se montre en gouttes dans le tube abducteur. C'est le cas pour les deux premiers corps: dans celui du troisième la même sublimation se présente, mais au lieu de l'eau, dont on ne voit pas de trace, une forte odeur d'ammoniaque s'observe. Ce troisième cas doit être représenté d'une manière tout analogue aux deux autres:

$$HAz<\begin{matrix}CH_2-COAzH_2\\CH_2-COAzH_2\end{matrix} \longrightarrow HAz<\begin{matrix}CH_2-CO\\CH_2-CO\end{matrix}>AzH + AzH_3.$$

Digitized by Google

Quant au résidu, il se distingue des précédents parce que la carbonisation n'est qu'insignifiante: le chapitre II nous fera connaître la combinaison intéressante, qui peut en être séparée.

De la dernière façon j'ai pu obtenir l'imide avec un rendement de ± 20 %; pour les détails de cette préparation voir ma thèse pg. 71.

Analyse:
96.4 mgr. donnèrent 20.25 c.c. Az (16° Cels., 772.7 m.m.)
104.0 mgr. „ 160.0 mgr. CO_2 et 47.4 mgr. H_2O.
Trouvé: 24,8 % Az, 42.00 % C, 5.07 % H.
Calculé pour $C_4H_6O_2Az_2$: 24.6 % Az, 42.11 % C, 5.26 % H.

Propriétés: Le corps est assez soluble dans l'eau, et moins dans l'alcool méthylique; le produit de la sublimation est recristallisé dans cet alcool bouillant. P. de décomp. à 200°—205° sous carbonisation. La solution aqueuse montre une réaction très peu alcaline; le groupement imide, d'un caractère acide, neutralise partiellement l'imine, évidemment basique.

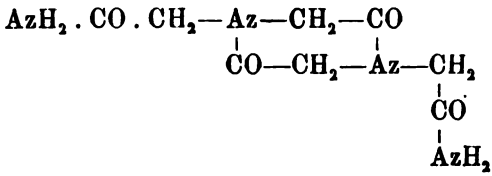
CHAPITRE II.

Combinaisons nées par substitution de l'hydrogène du groupe imine de l'acide iminodiacétique.

Première Partie.

Combinaisons nées par réaction intermoléculaire.

1.4.Dicétopipérazine.Az.diacétamide



Préparation: Voilà le corps intéressant, polymère de l'imide, qui est isolé du résidu (voir pg. 306) par extraction par de l'eau bouillante, et obtenu en petites aiguilles lui-

Digitized by Google

santes, après quelques recristallisations, en ajoutant du charbon animal.

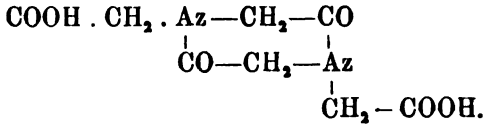
Propriétés: P. de décomp. 303—305° sous carbonisation, soluble seulement dans l'eau; d'une résistance parfaite contre cet agent. Les alcalis dilués au contraire en dégagent de l'ammoniaque en formant le sel alcalin d'un acide, dont la composition est $C_8H_{10}O_6Az_2$, formé suivant l'équation $C_8H_{12}O_4Az_4 + 2\,H_2O \rightarrow C_8H_{10}O_6Az_2 + 2\,AzH_3$. Le même acide est produit par l'action de l'acide chlorhydrique aqueux concentré sur l'amide. L'éther-sel diéthylique de cet acide (voir plus loin) donne l'amide sous l'influence d'une solution alcoolique d'ammoniaque. Ayant trouvé pour cet éther-sel par analyse et détermination du poids moléculaire la formule $C_{12}H_{18}O_6Az_2$, celle de l'amide et de l'acide en découlent. Leur poids moléculaire ne fut point déterminé faute de dissolvant convenable.

La diamide a un caractère basique, car la solubilité dans les solutions diluées d'acides est très grande, contrairement à celle dans l'eau froide et dans les solutions alcalines, où elle n'est que faible. Cependant le tournesol n'indique pas ce caractère.

Analyse:

188.6 mgr. donnèrent 89.4 mgr. H_2O et 288.5 mgr. CO_2.
142.7 mgr. „ 30.2 c.c. azote (14.5°, 748 m.m.)
Trouvé: 5.27 % H, 41.73 % C, 24.5 % Az.
Calculé pour $C_8H_{12}O_4Az_4$: 5.26 % H, 42.11 % C, 24.6 % Az.

Acide 1.4.dicétopipérazine.Az.diacétique



Préparation: Obtenu du corps précédent par hydrolyse sous l'influence, soit d'alcalis, soit d'acides. On chauffe la diamide avec une solution de baryte en excès et, le dégagement d'ammoniaque terminé, on ajoute une quantité d'acide sulfurique, équivalente à la baryte, on filtre du

Digitized by Google

Ba SO_4 formé, et évapore la solution; l'acide se sépare en beaux cristaux clairs.

Ou bien on dissout la diamide dans de l'acide chlorhydrique aqueux concentré (aussi peu que possible) et l'on chauffe au bain-marie pendant quelques minutes; après refroidissement le liquide se remplit de cristaux; après séparation à la trompe et lavage, et après une recristallisation dans l'eau, la substance est exempte de chlore; la solution-mère, évaporée, ne dépose que du chlorure d'ammonium. Rendement presque théorique.

Propriétés: P. de décomp. 280—290° sous carbonisation: soluble seulement dans l'eau, surtout à chaud, avec une réaction fortement acide, non seulement envers le tournesol, mais aussi envers le congo. Cette solution dissout les carbonates des métaux, en dégageant vivement l'acide carbonique. Si par ces propriétés ce corps ressemble à l'acide iminodiacétique, il en diffère par l'absence de qualités basiques: la solubilité dans les acides minéraux étendus ne diffère guère de celle dans l'eau; pas trace non plus d'une combinaison chlorhydrique:

Analyse:

230.0 mgr. donnèrent 90,2 mgr. H_2O et 352.9 mgr. CO_2.
195.6 mgr. „ 21.05 mgr. azote (757.8 m.m., 14.9°).
Trouvé: 4.34% H 41.68% C 12.5% Az.
Calculé pour $C_8H_{10}O_6Az_2$: 4.34% H 41.73% C 12.2% Az.

Une propriété très remarquable de ce corps est sa stabilité extraordinaire. Tandis que les dicétopipérazines (Az) substituées, mentionnées dans la littérature [1]), ouvrent leur cycle sous l'influence d'alcalis, notre acide ne fut point attaqué par chauffage avec une solution de potasse caustique dans de l'alcool méthylique, pendant des heures, au bain-marie. La même différence existe entre notre diamide et son isomère: la 1.4 dicétopipérazine-c-diacétamide, préparée par M. Fischer [2]).

---

[1]) Ber. 21 pg. 1662. Bischoff.
J. f. pr. Ch. 40 pg. 428; 41 pg. 80, Abenius.
[2]) Ber. 37 pg. 4601.

Digitized by Google

Cette dernière, sous l'influence d'alcali, se scinde et donne deux molécules de sel asparaginique, tandis qu'un excès d'alcali, après avois chassé l'ammoniaque des fonctions d'amide, n'influence plus du tout le cycle de la dicétopipérazine substituée à l'azote.

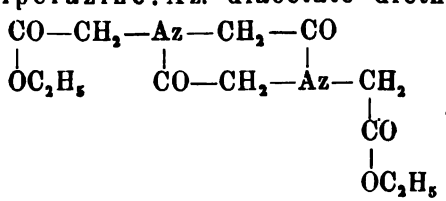
Cette même stabilité se montre envers des agents oxydants. L'acide chromique fournit à Abenius (l.c.) des pipérazines, contenant le groupe céto. Notre acide n'avait aucune action sur une solution bouillante d'acide chromique dans de l'acide acétique: pas de coloration en vert. Même en y ajoutant de l'acide sulfurique, aucune réaction ne se montra; le corps fut regagné inaltéré.

Si l'acide est dissous dans de l'ammoniaque aqueuse en excès, et qu'on évapore cette solution, de petites plaquettes, luisantes comme de la soie, se présentent. C'est le sel diammonique:

Analyse (après dessèchement à 100°):
135.8 mgr. donnèrent 24.8 c.c. azote (761.5 mgr., 21.5°).
Trouvé: 20.8 % Az.
Calculé pour $C_8H_{16}O_6Az_4$: 21.2 % Az.

Le sel a donc perdu un peu d'ammoniaque, soit par la recristallisation, soit par le desséchement à 100°.

1.4. Dicétopipérazine. Az. diacétate diéthylique



Préparation. Pendant quelques heures on fait passer de l'acide chlorhydrique sec par de l'alcool éthylique absolu, dans lequel l'acide 1.4. dicétopipérazine-diacétique, séché et pulvérisé, se trouve en suspension. On chauffe au bain-marie, et quand la dissolution est complète, on évapore et recristallise dans du chloroforme ou du benzène, en ajoutant de l'essence de pétrole.

Digitized by Google

Propriétés. Cet éther-sel a un p. de fus. de 79—80°, et se dissout dans l'eau et les dissolvants organiques ordinaires, excepté la ligroïne et l'éther éthylique. Il est enclin à former une combinaison avec de l'acide chlorhydrique, très peu stable il est vrai, et très hygroscopique (comme le font beaucoup de corps qui contiennent la fonction d'amide), ce qui rend difficile la préparation de bons cristaux purs. La production d'amide par l'ammoniaque a déjà été mentionnée.

Analyse :
187.3 mgr. donnèrent 107.1 mgr. H_2O et 350.1 mgr. CO_2.
172.0 mgr. „ 14.85 c.c. Az (764.5 m.m., 21.0°).
Trouvé : 6.35 % H, 50.9 % C, 9.8 % Az,
Calculé pour $C_{12}H_{18}O_6Az_2$: 6.30 % H, 50.4 % C, 9.8 % Az.

Poids moléculaire (Landsberger): Elévation du p. d'ébull. de 14.7 gr. de benzène par 227.5 mgr.: 0.14°.
Calculé 286; trouvé 288.

DEUXIÈME PARTIE.

Introduction du groupement —CO—R.

Tandis que l'acide iminodiacétique est inaccessible à cette introduction, son éther-sel diméthylique et son dinitrile réagissent très vivement envers des agents qui effectuent une telle réaction. Comme exemples j'ai choisi l'anhydride acétique, le chloroformiate méthylique et le phosgène, en introduisant de cette manière les groupes $—CO—CH_3$, $—CO.OCH_3$ et —CO—Cl ou —CO—.

Action de l'anhydride acétique:

Acétyliminodiacétonitrile
$CH_3.CO.Az(CH_2—CAz)_2$.

Préparation: Un mélange d'iminodiacétonitrile avec quatre ou cinq fois son poids d'anhydride acétique s'échauffe spontanément après quelques minutes. Après refroidissement

Digitized by Google

on distille l'anhydride en excès, ainsi que l'acide acétique formé, à pression réduite; puis, à 227° (16 m.m.), une huile épaisse passe.

Analyse de cette huile:
199.5 mgr. donnèrent 380.8 mgr. CO_2 et 94.6 mgr. H_2O.
97.8 mgr. „ 26.3 c.c. azote (767 m.m., 22°).
Trouvé: 30.73 °/₀ Az, 52.07 °/₀ C, 5.26 °/₀ H.
Calculé pour $C_6H_7OAz_3$: 30.66 °/₀ Az, 52.55 °/₀ C, 5.11 °/₀ H.

Propriétés: Bien que le corps ait l'air de se trouver loin au-dessous de son point de fusion, je n'ai pu obtenir de cristaux. Par ses deux groupes —CAz on peut l'hydrolyser, comme le nitrile de l'acide iminodiacétique lui-même, aussi bien par des acides que par des alcalis. L'acide correspondant n'en était pourtant pas le produit, parce que le lien entre CH_3CO— et l'imine est trop faible pour résister à cette réaction: l'acide acétique fut mis en liberté, et l'on obtint l'acide iminodiacétique. Ce n'est qu'en modérant la réaction de l'acide chlorhydrique aqueux par de la glace, qu'on peut arrêter la réaction au produit intermédiaire, à signaler plus loin, la diamide acétylée.

Acétyliminodiacétate diméthylique
$CH_3CO—Az(CH_2COOCH_3)_2$.

L'iminodiacétate diméthylique réagit avec un excès d'anhydride acétique de la même manière que le dinitrile. Après l'échauffement spontané on distille l'anhydride en excès et l'acide acétique formé; le reste peut être distillé sous pression réduite; cependant il se solidifie après quelques instants; cette masse est recristallisée dans du chloroforme et de l'essence de pétrole. Elle montre un p. de fus. de 83½—84°, et est le dérivé acétylé, obtenu en rendement théorique.

On peut le purifier aussi par une distillation sous pression réduite: p. d'ébull. 184—185° (15 m.m.)

Digitized by Google

Analyse:

131.6 mgr. donnèrent 226.9 mgr. CO_2 et 73.8 mgr. H_2O.
389.8 mgr. „ 23.7 c.c. azote (757 m.m., 21°).
Trouvé: 6.9 % Az, 47.04 % C, 6.23 % H
Calculé pour $C_8H_{13}O_5Az$: 6.4 % Az, 47.29 % C, 6.40 % H.

La saponification de cet éther-sel ne m'a pas non plus fourni l'acide correspondant: cependant, si tout excès de baryte était évité, et si la réaction avait lieu à froid (2 gr. d'éther acétylé dans 20 c.c. d'eau avec 2.6 gr. de baryte), l'odeur d'acide acétique n'était point perceptible, lorsqu'on ajouta de l'acide sulfurique. Toute la baryte étant éloignée, et la solution évaporée, point de cristaux ne se sont présentés. Sans doute on aura eu à faire à une solution de l'acide acétylé plus ou moins pur.

Des sels de barium et de cuivre, préparés de cette solution, avaient une teneur en métal variable, mais voisine de la valeur exigée. Une solution alcoolique d'ammoniaque transforme quantitativement cet éther-sel en diamide acétylée.

Acétyliminodiacétamide
$CH_3 . CO . Az(CH_2 . COAzH_2)_2$.

Lorsqu'on dissout 2 gr. du corps précédent dans de l'alcool méthylique saturé d'ammoniaque à 0°, on retrouve après une journée le liquide rempli de petites aiguilles luisantes, au p. de décomp. ± 203° et dont l'analyse fournit (sans recristallisation précédente):

141.6 mgr. donnèrent 215.6 mgr. CO_2 et 78.0 mgr. H_2O.
114.7 mgr. „ 24.75 c c. azote (764 m.m. et 21.1°).
Calculé pour $C_6H_{11}O_3Az_3$: 24.27 % Az, 41.62 % C, 6.36 % H.
Trouvé: 24.51 % Az, 41.80 %, C, 6.17 % H.

Le rendement est de 1.6 gr. au lieu de 1.7 gr.

Le même corps est obtenu du nitrile par hydrolyse modérée avec de l'acide chlorhydrique concentré; mais alors une recristallisation dans de l'alcool méthylique doit débarrasser le produit du chlorhydrate de l'acide iminodiacétique, qui s'est formé aussi dans cette réaction. Et un troisième corps se forme

Digitized by Google

en outre: le chlorhydrate de la diamide acétylée. Dans cette combinaison l'acide chlorhydrique est si faiblement lié, qu'il s'en va à l'air humide, si la matière est placée sur une assiette poreuse. Un dosage d'azote du corps exempt d'halogène et avec un point de décomposition de 203° le démontrèrent:

128.9 m.gr. donnerènt 27.3 c.c. Az(764 m.m., 19.5°).
Trouvé: 24.29 %
Calculé: 24.27 %

On l'obtient à l'état pur, si l'on dissout la diamide acétylée dans très peu d'acide chlorhydrique aqueux; après peu de temps le liquide est rempli d'une masse blanche, qu'on sèche sur de l'acide sulfurique. Dosage du chlore: 54.8 m.gr. donnèrent 37.7 m.gr. AgCl. Trouvé 17.1 % Cl, calculé 17.0 % Cl pour $HCl . CH_3CO . Az(CH_2 . COAzH_2)_2$, le chlorhydrate d'acétyl-iminodiacétamide. Dans ce corps l'ensemble des trois fonctions d'amide effectue la formation d'un chlorhydrate, qui est stable vis à vis de l'acide chlorhydrique aqueux.

La diamide acétylée est soluble dans l'eau et dans l'alcool méthylique bouillants. Si on la chauffe à son point de décomposition, de l'ammoniaque se dégage assez vivement; le résidu se carbonise totalement. Je n'ai pas tâché d'en isoler un composé; peut-être que l'imide acétylée pourrait se former.

Action du chloroformiate méthylique:

Carboxyméthyl-iminodiacétonitrile
$CH_3O . CO . Az(CH_2CAz)_2$.

Préparation: On ajoute à une molécule d'iminodiacétonitrile, en supension dans peu d'eau, tour à tour du $ClCOOCH_3$ et du K_2CO_3, jusqu'à une, resp. une demi-molécule. Le nitrile iminodiacétique entre en solution, celui de l'acide carboxyméthyl-iminodiacétique se sépare en couche huileuse au fond du vase.

Après quelques heures l'odeur de l'éther chloroformique a disparu, et l'huile s'est solidifiée: on lave la masse cris-

Digitized by Google

talline, et on la recristallise dans du chloroforme en ajoutant de la ligroïne. Une recristallisation dans l'alcool méthylique la purifie complètement.

Propriétés: P. de fusion 63—64°. Soluble dans plusieurs des dissolvants organiques ordinaires, excepté l'essence de pétrole. On peut la distiller sous pression réduite à 189° (15 m.m.), mais non sans carbonisation partielle.

Analyse:
125.8 m.gr. donnèrent 30.65 c.c. azote (763.5 m.m., 21°).
133.5 m.gr. „ 230.0 m.gr. CO_2 et 53.7 m.gr. H_2O.
Trouvé: 27.7 % Az, 47.00 % C, et 4.47 % H.
Calculé pour $C_6H_7O_2Az_3$: 27.5 % Az, 47.06 % C, 4.57 % H.

Par ébullition avec une solution de baryte en excès, l'hydrolyse va trop loin (comme dans le cas du nitrile acétylé, et l'on obtient un mélange d'acide iminodiacétique et d'acide carboxyméthyl-iminodiacétique. L'acide chlorhydrique concentré agit d'une manière beaucoup moins vive, et fournit presque exclusivement la diamide carboxyméthylée.

Carboxyméthyl-iminodiacétate diméthylique $CH_3OCO . Az(CH_2COOCH_3)_2$.

Ce corps fut obtenu de la même manière que la combinaison précédente en employant l'iminodiacétate diméthylique. Seulement le produit ne fut pas obtenu à l'état solide, mais comme huile épaisse. Après dessèchement (en solution chloroformique sur du sulfate de soude) on la distille sous pression réduite. Rendement presque théorique.

Analyse:
285.0 m.gr. donnèrent 17.15 c.c. azote 762.3 m.m., 19°).
180.0 m.gr. „ 97.2 m.gr. H_2O et 287.4 m.gr. CO_2.
Trouvé: 6.00 % H, 43.55 % C, 6.4 % Az.
Calculé pour $C_8H_{13}O_6Az$: 5.94 % H, 43.84 % C, 6.9 % Az.

Le corps est soluble dans plusieurs dissolvants organiques, excepté la ligroïne. P. d'ébullition 167° (15 m.M.). La saponification par de la baryte en quantité équivalente et à froid fournit ici l'acide correspondant; l'ammoniaque en solution alcoolique le change en diamide.

Digitized by Google

Carboxyméthyl-iminodiacétamide
$CH_3O.CO.Az(CH_2.COAzH_2)_2$.

Elle est obtenue de deux manières, déjà mentionnées: par l'ammoniaque et l'éther précédent, ou par hydrolyse du nitrile carboxyméthylé par de l'acide chlorhydrique concentré. Le rendement est également satisfaisant dans les deux cas: dans le dernier la réaction s'arrête nettement à la diamide sans formation d'autres produits, comme en donna le nitrile acétylé. On verse un volume d'acide chlorhydrique aqueux concentré sur un volume égal de nitrile carboxyméthylé: les liquides se dissolvent sous échauffement spontané mais sans la moindre coloration; après quelques heures se montre la diamide: petites aiguilles blanches, p. de déc. ± 212°, avec dégagement d'ammoniaque et carbonisation. Un chlorhydrate, quelque peu stable, ne fut pas obtenu.

Analyse:

190.0 mgr. donnèrent 37.0 c.c. azote (758 mM., 20°).
133.7 mgr. „ 185.3 mgr. CO_2 et 67.9 mgr. H_2O.
Trouvé: 22.2 % Az, 37.80 % C, et 5.65 % H.
Calculé pour $C_6H_{11}O_4Az_3$: 22.2 % Az, 38.09 % C, et 5.82 % H.

Le groupe $CH_3O.CO.AzR_2$ se montre beaucoup plus résistant vis à vis des agents saponifiants ou producteurs d'amides que les deux fonctions d'éther dans les carboxyles de $CH_3O.CO.Az(CH_2COOCH_3)_2$, comme le prouve la naissance de l'acide, resp. de la diamide carboxyméthylée. Même si la diamide était chauffée en solution alcoolique, saturée d'ammoniaque à 100° pendant six heures, elle était regagnée inaltérée, seulement un peu carbonisée; on ne trouva pas de trace d'un dérivé de l'urée.

Acide carboxyméthyl-iminodiacétique
$CH_3OCO.Az(CH_2COOH)_2$.

Si l'on traite le carboxyméthyl-iminodiacétate diméthylique par une solution de baryte en excès au bain-marie, on peut, après avoir précipité le barium par de l'acide

Digitized by Google

sulfurique, séparer de l'acide iminodiacétique de la solution évaporée, en ajoutant de l'alcool éthylique. Ce qui reste en solution c'est l'acide carboxyméthylé. Celui-ci est le seul produit de la réaction, si l'on évite tout excès de baryte, et qu'on saponifie à froid. La solution exempte de barium est évaporée pour la plus grande partie dans un dessiccateur avec de l'acide sulfurique; des cristaux durs et clairs se déposent: p. de fus. 123°.

Analyse:

177.6 mgr. donnèrent 11.45 c.c. azote (17.5°, 761.3 m.m.).
144.8 mgr. „ 198.0 mgr. CO_2 et 55.7 mgr. H_2O.
Trouvé: 4.30 % H, 37.30 % C et 7.46 % Az.
Calculé pour $C_5H_9O_6Az$: 4.71 % H, 37.69 % C et 7.33 % Az.

L'acide se dissout beaucoup dans l'eau, moins dans l'alcool éthylique; d'autres dissolvants ne furent par trouvés. La solution aqueuse est d'une réaction acide envers le le tournesol et le papier congo, les carbonates s'y dissolvent avec un vif dégagement d'acide carbonique. Par le carbonate de cuivre on obtient des cristaux bleus de ciel.

Dosage du Cu:

118.7 mgr. donnèrent 34.9 mgr. CuO.
Trouvé: 23.8 % Cu.
Calculé pour $CH_3O.CO.Az.(CH_2COO)_2Cu + H_2O$: 23.6 % Cu.

Le sel de barium montre la même teneur d'une molécule d'eau.

Dosage du Ba:

243.9 mgr. donnèrent 165.0 mgr. $BaSO_4$.
381.8 mgr. „ 259.6 „ „
Trouvé: 39.8 et 40.0 % Ba.
Calculé pour $CH_3O.CO.Az(CH_2COO)_2Ba + H_2O$: 39.8 % Ba.

Action du phosgène.

Le phosgène est capable de réagir avec une, ou avec deux molécules d'une amine secondaire. Aussi deux combinaisons se sont-elles formées, lorsqu'on faisait réagir le phosgène sur l'iminodiacétate diméthylique: dans le cas du nitrile je n'ai pu en isoler qu'une seule, celle à deux molécules d'imine.

Digitized by Google

Chloroformyl-iminodiacétate diméthylique $Cl.CO.Az(CH_2COOCH_3)_2$.

Si l'on ajoute une solution de deux molécules d'iminodiacétate diméthylique dans l'éther absolu, à une solution dans le même dissolvant d'une molécule de phosgène, l'odeur de ce dernier corps disparaît après quelques instants, tandis que la moitié de l'iminodiacétate est précipitée comme chlorhydrate. Selon l'équation $2\,HAzR_2 + COCl_2 = Cl.CO.AzR_2 + HCl.HAzR_2$ la combinaison chloroformylique se forme avec un rendement presque théorique; on n'a qu'à filtrer du chlorhydrate, et à évaporer l'éther; des cristaux blancs se déposent, que l'on recristallise dans du chloroforme. P. de fus. 74°. Solubles dans divers dissolvants organiques, à l'exception de la ligroïne.

Analyse :

181.0 mgr. donnèrent 9.7 c.c. azote (19.5°, 770.5 m.m.)
236.1 mgr. „ 12.85 „ „ (19.0°, 770.5 m.m.)
210.1 mgr. „ 292.3 mgr. CO_2 et 87.2 mgr. H_2O.
213.6 mgr. „ 136,5 mgr. AgCl.

Trouvé: 6.23 % et 6.34 % Az, 38.00 % C, 4.6 % H et 15.1 % Cl.

Calculé pour $C_7H_{10}O_5AzCl$: 6.26 % Az, 38.48 % C, 4.5 % H et 14.9 % Cl.

L'eau dissout cette combinaison en l'hydrolysant; à froid il se forme peu de précipité par l'azotate d'argent; en bouillant on le voit augmenter très vite. Le dosage du chlore est fait par traitement avec de l'alcali étendu; on acidule par de l'acide nitrique et dose le chlore comme d'ordinaire. Quant à l'action de l'ammoniaque sur ce corps, comparez Chap. III.

Carbonyldi-iminodiacétate diméthylique $CO\{Az(CH_2COOCH_3)_2\}_2$.

Si la proportion de l'iminodiacétate et du phosgène, qui doivent réagir ensemble, est prise quatre sur un, et que l'on ajoute inversement la solution du phosgène à celle de l'acétate, une tout autre réaction a lieu, à savoir $4\,HAzR_2 + COCl_2 = CO(AzR_2)_2 + 2\,HCl.HAzR_2$.

Digitized by Google

On filtre du chlorhydrate: les cristaux blancs, qui se forment par l'évaporation de l'éther, ont l'éclat de la soie; ce sont de belles aiguilles, p. de fus. 88-89°, tout à fait exemptes d'halogène.

Analyse:
124.5 mgr. donnèrent 9.2 c.c. azote (17.7°, 764.8 m.m.).
121.2 mgr. „ 57.5 mgr. H_2O et 198.5 mgr. CO_2.
Trouvé: 8.5 % Az, 5.30 % H et 44.67 % C.
Calculé pour $C_{13}H_{20}O_9Az_2$: 8.1 % Az, 57.3 % H et 44.83 % C.

Le corps est soluble dans plusieurs dissolvants organiques, excepté la ligroïne. Par saponification je n'ai pu isoler à l'état pur l'acide tétrabasique correspondant; en traitant à froid par une quantité équivalente de baryte en solution aqueuse j'ai obtenu de l'acide iminodiacétique. Toutefois, en traitant par de l'acide chlorhydrique concentré, j'ai isolé un corps qui se sépara de la solution; il se trouvait tout à fait exempt de chlore, et se décomposait à plus de 300°; le reste s'était combiné à l'acide chlorhydrique, en formant le chlorhydrate de l'acide iminodiacétique au p. de déc. ± 250°. Malheureusement la quantité de ce corps était trop minime pour des recherches plus approfondies; l'analyse seule n'est pas décisive, parce que la composition de l'acide tétrabasique et celle de l'acide iminodiacétique ne diffèrent pas assez.

L'action de l'ammoniaque fournit l'amide correspondante.

Carbonyldi-iminodiacétamide
$CO|Az(CH_2COAzH_2)_2|_2$.

On dissout le carbonyldi-iminodiacétate diméthylique dans de l'alcool saturé d'ammoniaque; après une journée la tétramide s'est déposée en aiguilles blanches.

Analyse:
103.2 mgr. donnèrent 25.7 c.c. azote (762.7 m.m., 16°).
124.0 mgr. „ 64.2 mgr. H_2O et 169.1 mgr. CO_2.
Trouvé: 29.1 % Az, 37.20 % C et 5.59 % H.
Calculé pour $C_9H_{16}O_5Az_2$: 29.2 % Az, 37.50 % C et 5.48 % H.

Digitized by Google

Le corps est soluble seulement dans l'eau chaude; après refroidissement la solution dépose de petits blocs clairs. Il se brunit à ± 230°, et se décompose à ± 250°.

Carbonyldi-iminodiacétonitrile $CO\{Az(CH_2CAz)_2\}_2$.

On ajoute à une suspension de l'iminodiacétonitrile dans de l'éther sec une solution de phosgène, 1 mol. du dernier sur 4 du nitrile. Après quelques jours l'odeur du phosgène a disparu: on évapore l'éther, on traite quelques fois par du chloroforme bouillant (voir plus loin), puis par de l'eau froide (qui dissout le chlorhydrate de l'iminodiacétonitrile); le résidu est dissous dans de l'eau bouillante et purifié par du charbon animal; après refroidissement il se dépose en feuilles blanches à p. de fus. 155°.

Analyse:
68.4 mgr. donnèrent 23.7 c.c. azote (17.5°, 748.3 m.m.).
130.6 mgr. „ 238.7 mgr. CO_2 et 42.8 m.m. H_2O.
Trouvé: 39.1 % Az, 49.86 % C et 3.65 % H.
Calculé pour $C_9H_8OAz_4$: 38.9 % Az, 50.00 % C et 3.70 % H.

L'hydrolyse par l'acide chlorhydrique ou par les alcalis ne laisse pas intact le groupe CO: le liquide se colore, il se dégage du gaz et il se forme des produits contenant du chlore, même après recristallisation dans l'eau (chlorhydrate de l'acide iminodiacétique et de sa diamide).

Le corps, isolé par l'extraction par du chloroforme bouillant, m'est parfaitement clair quant à sa composition, mais sa constitution m'est restée obscure.

Analyse:
171.1 mgr. donnèrent 61.0 c.c. azote (761 m.m., 18.5°).
89.3 „ „ 32.25 c.c. „ (762 m.m., 19.5°).
158.1 „ „ 310.4 mgr. CO_2 et 71.4 mgr. H_2O.
151.0 „ „ 297.1 „ „ „ 69.7 „ „
Trouvé: 41.3 % et 41.5 % Az, 53.55 % et 53,66 % C, 5.02 % et 5.13 % H.
D'où l'on calcule $C_9H_{10}Az_6$, qui exige: 41.6 % Az, 53.50 % C et 4.95 % H.

Digitized by Google

Une détermination du poids moléculaire selon LANDSBERGER dans de l'alcool éthylique donna 214 et 191, calculé pour $C_9H_{10}Az_6$: 202.

Le corps ne contient donc pas d'oxygène: on pourrait se figurer la structure $CH_2\{Az(CH_2CAz)\}_2$, à laquelle répond le dosage de l'azote, mis en liberté par l'hydrolyse sous l'influence d'alcalis: 136.4 mgr. donnèrent une quantité d'ammoniaque neutralisant 28 c.c. d'acide sulfurique, contenant 4.7 m.gr. mol. par litre. Trouvé 3.9 mol. AzH_3 sur 1 mol. $C_9H_{10}A_6$; calculé pour $CH_2\{Az(CH_2CAz)_2\}_2$: 4 mol. AzH_3.

Je n'ai aucune idée, comment un tel corps a pu naître une étude approfondie sera de rigueur.

CHAPITRE III.

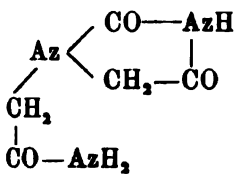
Action de l'ammoniaque sur le chloroformylimino-diacétate diméthylique et le carboxyméthylimino-diacétonitrile.

En traitant le corps $Cl.CO.Az(CH_2COOCH_3)_2$ par de l'ammoniaque en solution alcoolique, on obtient une combinaison qui peut être représentée par $AzH_2.CO.Az(CH_2COAzH_2)_2$ moins une mol. d'ammoniaque.

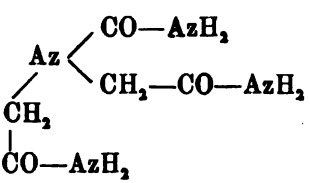
Ce même corps $C_5H_7O_3Az_3$ fut obtenu de la manière suivante: $CH_3O.CO.Az(CH_2CAz)_2$ (chap. II 2e partie), traité par de l'ammoniaque en solution alcoolique, fournit un produit qui, dans de l'eau bouillante, dégage beaucoup d'ammoniaque en se dissolvant. Après refroidissement cette solution dépose des cristaux d'un corps assez stable, dont la composition est $C_5H_8O_2Az_4$. Cette combinaison peut former un chlorhydrate, stable vis à vis de l'eau, $C_5H_8O_2Az_4.HCl$, qui perd aisément une molécule d'ammoniaque, en formant pas hydrolyse: $C_5H_8O_2Az_4.HCl + H_2O \rightarrow C_5H_7O_3Az_3 + AzH_4Cl$; le produit est le corps, cité déjà plus haut (pg. 320). Il a été obtenu encore d'une troisième manière. L'hydrolyse de $C_5H_8O_2Az_4.HCl$ peut aller plus loin; par un excès d'acide chlorhydrique concentré une plus grande quantité d'ammoniaque est éliminée et il reste, mélangé au

Digitized by Google

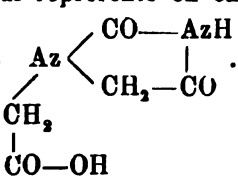
chlorure d'ammonium formé, un corps qu'on n'en peut séparer comme tel, mais qu'on peut éthérifier, parce qu'il est acide, et isoler alors par extraction par du chloroforme. A l'aide d'alcool éthylique se forme la combinaison $C_7H_{10}O_4Az_2$, par de l'alcool méthylique le corps $C_6H_8O_4Az_2$; la détermination du poids moléculaire du premier a fourni le nombre 173, calculé 186; il correspond donc à la formule empirique employée. L'éther éthylique est saponifié à l'aide de baryte et donne l'acide $C_5H_6O_4Az_2$, évidemment monobasique; par de l'ammoniaque en solution alcóolique ou même aqueuse l'éther-sel forme une monamide $C_5H_7O_3Az_3$, et cette monamide est identique au corps, signalé déjà deux fois (pg. 320). La structure du corps peut être représentée par la formule



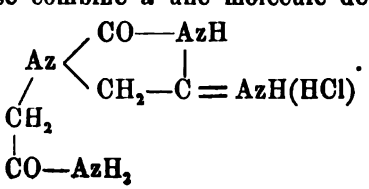
, qui rend compte de ce qu'il provient du corps primaire



(voir la première préparation signalée) par la perte d'une molécule d'ammoniaque, et qui représente en effet une monamide d'un acide monobasique



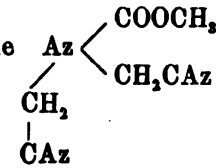
. Le corps, dont cette amide est née par hydrolyse, en échangeant une molécule de AzH_3 par H_2O, et qui se combine à une molécule de HCl, peut être représenté par



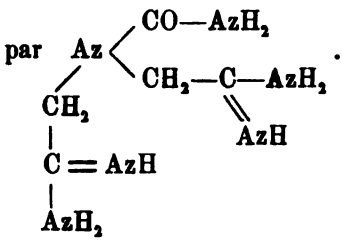
. Cette

Digitized by Google

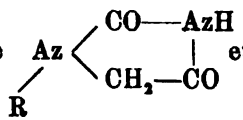
combinaison provient sous perte d'ammoniaque du corps, qu'on obtient de



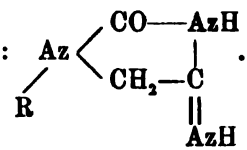
dans le traitement par de l'ammoniaque alcoolique, et qu'on peut représenter par



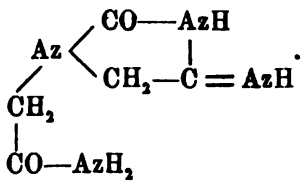
Par ces opérations il s'est donc formé des dérivés de l'hydantoïne



et de l'iminoéthylène-uréïne:



1. Iminoéthylène-uréïne-3-acétamide



Préparation: On dissout $CH_2O . CO . Az(CH_2CAz)_2$ dans de l'alcool saturé d'ammoniaque à 15° et le laisse à cette température pendant quelques jours dans un ballon fermé; puis on évapore dans une capsule à la même température. La solution qui a pris une teinte rouge-brun dépose une masse cristalline, qu'on filtre à la trompe et lave par un peu d'eau froide; puis on dissout dans de l'eau bouillante en ajoutant

Digitized by Google

du charbon animal; on chauffe jusqu'à ce que le dégagement d'ammoniaque soit fini, filtre et laisse refroidir. La masse cristalline, qui se dépose, est recristallisée plusieurs fois, et purifiée à l'aide de charbon; elle est obtenue enfin en petites aiguilles blanches.

Propriétés. Point de déc. 245°; soluble seulement dans de l'eau bouillante; aucune réaction sur le tournesol n'est perceptible. Une solution de baryte en excès effectue une hydrolyse totale sous perte de toute l'ammoniaque possible et forme l'iminodiacétate de barium $HAz < \begin{matrix} CH_2-COO^{ba} \\ CH_2-COOH \end{matrix}$:

Analyse:
152.0 mgr. donnèrent 88.8 mgr. $BaSO_4$.
Trouvé: 34.4 % Ba.
Calculé: 34.2 % (comparez Heintz l. c.)

Le corps en question se dissout aisément dans une solution d'azotate d'argent; par addition d'ammoniaque une poudre blanche est précipitée, contenant de l'argent; des dosages ne donnèrent pas de résultats fixes. Aussi dans de l'acide chlorhydrique étendu le corps se dissout en grandes quantités et forme son chlorhydrate.

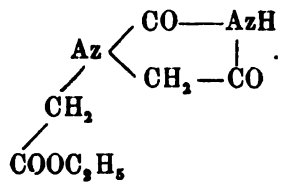
Analyse:
281.6 mgr. donnèrent 135.2 mgr. H_2O et 394.0 mgr. CO_2.
175.0 mgr. „ 54.65 c.c. azote (762.5 mM. et 19.5°).
Trouvé: 5.33 % H, 38.20 % C et 35.94 % Az.
Calculé pour $C_4H_8O_2Az_2$: 5.13 % H, 38.45 % C et 35.90 % Az.

Le chlorhydrate, qu'on obtient en dissolvant le corps dans très peu d'acide chlorhydrique dilué, et en versant dans la solution une quantité égale d'acide chlorhydrique concentré, fut recristallisé dans de l'alcool éthylique dilué; il a fourni les chiffres suivants.

156.9 mgr. donnèrent 115.9 mgr. AgCl.
193.0 mgr. „ 141.9 mgr. AgCl.
75.6 mgr. „ 19.05 c.c. azote (758.0 m.m. et 18°).
Trouvé: 18.2—18.3 % Cl, 29.08 % Az.
Calculé: 18.4 % Cl, 29.03 % Az pour un monochlorhydrate de l'imino-1-éthylène-uréïno-3-acétamide.

Digitized by Google

Hydantoïno.3.acétate d'éthyle



Préparation: Si le corps précédent est traité par l'acide chlorhydrique non pas à froid, mais au bain-marie, on obtient en évaporant une masse cristalline, contenant beaucoup de chlorure d'ammonium. Du chloroforme bouillant n'en dissout rien. On ajoute de l'alcool éthylique absolu, et fait passer un courant d'acide chlorhydrique sec par le liquide, bouillant au réfrigérant ascendant. Puis on évapore de nouveau, traite par le chloroforme bouillant, et ajoute après refroidissement de l'essence de pétrole; alors de belles aiguilles se déposent.

Propriétés: P. de fusion 84—85°. Le corps est soluble dans plusieurs dissolvants, excepté la ligroïne: on le recristallise très bien dans le benzène. L'éther-sel ne se combine pas aux acides minéraux; il a un caractère acide; sa solution aqueuse colore le tournesol en rouge; bouilli avec du carbonate de cuivre un peu d'un sel bleu se dépose; cependant dans une solution de carbonate de sodium il ne dégage point d'acide carbonique, et quelques gouttes d'une solution d'alcali caustique suffisent pour neutraliser la solution de l'éther-sel, quoique pas un quart d'équivalent de base ne soit ajouté. Cette propriété est due évidemment au groupe imide, présent dans la molécule d'après notre conception.

Analyse:

160.0 mgr. donnèrent 77.2 mgr. H_2O et 262.1 mgr. CO_2.
109.6 mgr. „ 14.55 c.c. azote (758.5 m.m., 17.5°).
106.3 mgr. „ 14.10 c.c. „ (744.4 „ , 19.4°).
Trouvé: 44.71 % C, 5.36 % H, 15.35—15.18 % Az.
Calculé pour $C_7H_{10}O_4Az_2$: 45.17 % C, 5.38 % H, 15.06 % Az.

Détermination du poids moléculaire selon Landsberger: élévation du p. d'éb. de 11.71 gr. d'alcool éthylique par 212.5 mgr.: 0.12°. Trouvé 173, calculé 186.

Digitized by Google

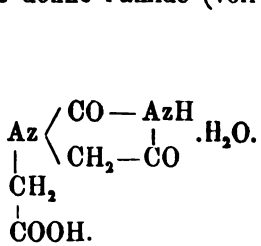
Hydantoïno.3.acétate méthylique.

L'éther méthylique se forme de la même manière lorsqu'on se sert d'alcool méthylique. Le produit a des propriétés analogues, seulement il est moins soluble dans le benzène. P. de fus. 107—108°. Dosage d'azote:

107.1 mgr. donnèrent 15.1 c.c. Az (756 m.m. et 17.5°).
Trouvé: 16.26 % Az.
Calculé pour $C_6H_8O_4Az$: 16.28 % Az.

L'action de l'ammoniaque alcoolique donne l'amide (voir plus loin), la saponification donne:

Hydantoïno.3.acide acétique



Préparation: On traite l'éther-sel par une solution aqueuse de baryte, contenant la quantité requise de cet alcali, à 100°; après deux heures la réaction alcaline a disparu: on ajoute à froid la quantité équivalente d'acide sulfurique, filtre du sulfate de baryte et évapore: l'acide se dépose en cristaux clairs contenant une molécule d'eau.

Propriétés. Le corps n'est soluble que dans l'eau; il lui donne une réaction acide, qui bleuit le papier congo, et dégage vivement de l'acide carbonique dans une solution de carbonate de soude.

Analyse:
160.5 mgr. donnèrent 25.3 c.c. azote (753 m.m., 17.5°).
170.3 mgr. „ 55,1 mgr. H_2O et 237.9 mgr. CO_2.
Trouvé: 18.09 % Az, 3.59 % H et 38.10 % C.
Calculé pour $C_5H_6O_4Az_2$ (séché à 110°); 17.72 % Az, 3.79 % H et 38.00 % C.
Dosage de l'eau: 186.6 mgr., séchés à l'air, perdirent 19.1 mgr. par chauffage à 110°.
Trouvé: 10.23 %.
Calculé: 10.24 % H_2O pour une molécule.

Digitized by Google

Hydantoïno.3.acétamide $Az\left\langle\begin{array}{l} CO-AzH \\ CH_2-CO \end{array}\right.$
CH_2
$CO.AzH_2$.

Préparation. *a*) On dissout $Cl.CO.Az(CH_2COOCH_3)_2$ dans une solution alcoolique d'ammoniaque: le liquide s'échauffe un peu, il faut donc refroidir, et ajouter encore de l'ammoniaque, si une perte a eu lieu. Après quelques jours le corps s'est déposé en cristaux clairs et arrondis, qu'on recristallise dans de l'eau bouillante.

b) J'ai réussi à isoler un peu de ce corps du produit de l'action hydrolysante de l'acide chlorhydrique aqueux sur l'iminoéthylène-uréïno-acétamide, si cette action est modérée un peu: on n'évapore pas à sec, et filtre du chlorure d'ammonium formé; en ajoutant de l'alcool éthylique, d'abord du chlorure d'ammonium, puis la combinaison en question se sépare; elle est recristallisée dans l'eau, et identifiée à la précédente par la détermination du point de fusion d'un mélange des deux corps.

c) L'éther éthylique se transforme complètement en amide par traitement avec de l'ammoniaque, soit aqueuse, soit alcoolique.

Propriétés: P. de fus. 196—197°. Soluble seulement dans l'eau, le corps se dépose de ce dissolvant en petites plaques carrées.

Analyse:

231.6 mgr. donnèrent 95.8 mgr. H_2O et 325.6 mgr. CO_2
92.1 mgr. „ 20.75 c.c. azote (767.1 mM., 17.0°).
123.4 mgr. „ 27.95 c.c „ (768.0 mM., 18.0°).

Trouvé: 4.60 % H, 38.36 % C et 26.43 et 26.54 % Az.
Calculé pour $C_5H_7O_3Az_3$: 4.46 % H, 38.22 % C et 26.70 % Az.

Digitized by Google

327

De l'action d'une solution alcoolique de potasse caustique sur les cétones,

(Premier Mémoire).

PAR M. P. J. MONTAGNE.

INTRODUCTION.

A l'occasion j'ai remarqué précédemment [1]) déjà, que l'action d'une solution alcoolique de potasse caustique sur les cétones peut se passer principalement de deux manières, c. à. d. soit qu'il y ait réduction par l'alcool, soit qu'il y ait scission par la potasse caustique.

La littérature n'offre que peu de renseignements à ce sujet. Je me suis donc proposé de soumettre plusieurs cétones à l'action d'une solution alcoolique de potasse caustique Les circonstances furent les mêmes dans tous les cas, c. à. d. qu'on faisait bouillir les corps nommés avec une solution de concentration fixe.

Mes premières expériences furent faites sur la benzophénone et sur des dérivés de ce corps, contenant un groupe phénylique non substitué, afin de constater quelle est l'influence que différents atomes et groupes, introduits dans un des noyaux benzéniques, exercent sur la fonction cétone.

En réalité on ne sait rien à ce sujet.

On connaît un exemple de l'action réductrice, quoiqu'il s'agisse alors d'un chauffage à haute température en tube clos, et non d'une ébullition: la benzophénone [2]) se trans-

[1]) Ce Rec. 26, p. 269.

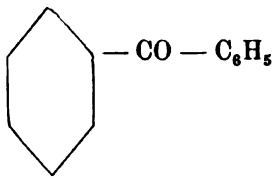
[2]) ZAGUMENNY, Ann. de Liebig 184, p. 174.

Digitized by Google

forme par chauffage à 160° avec une solution alcoolique de potasse caustique en benzhydrol.

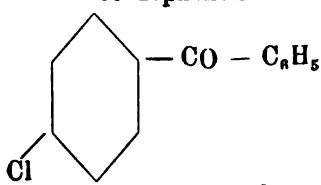
Je n'ai pu trouver aucun exemple de la scission d'un dérivé de la benzophénone avec un noyau non-substitué, par une solution alcoolique de potasse caustique.

Mes recherches ont donné le résultat suivant:



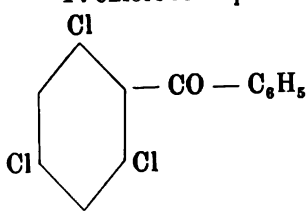
fut réduite au benzhydrol.

benzophénone



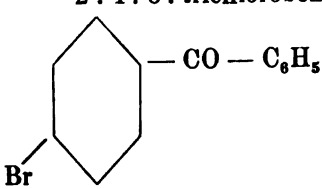
fut réduite au 4. chlorobenzhydrol.

4. chlorobenzophénone



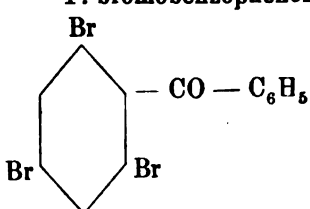
se scinde en trichlorobenzène et en acide benzoïque.

2. 4. 6. trichlorobenzophénone



fut réduite au 4. bromobenzhydrol.

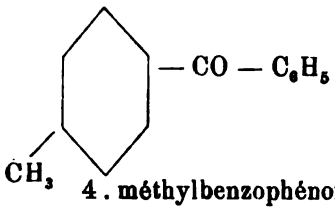
4. bromobenzophénone



fut transformée en 4. bromobenzhydrol.

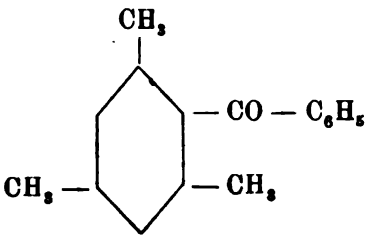
2. 4. 6. tribromobenzophénone

Digitized by Google



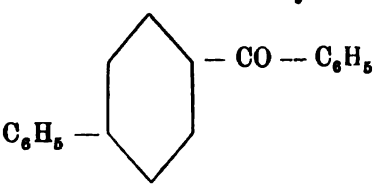
fut réduite au 4. méthylbenzhydrol.

4. méthylbenzophénone



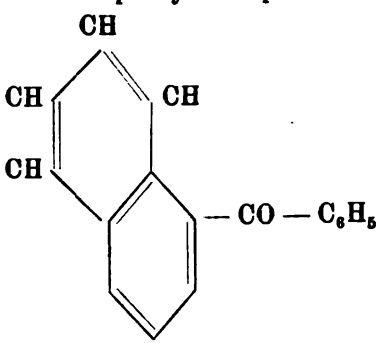
ne changea pas.

2. 4. 6. triméthylbenzophénone



fut réduite au 4. phénylbenzhydrol.

4. phénylbenzophénone



fut réduite à l'α. naphtyl-phényl-carbinol.

α. naphtylphénylcétone

Il est remarquable, que l'action semble toujours s'opérer d'une seule manière: soit réduction, soit scission. Du moins il m'a été impossible de constater les deux actions simultanément.

Les exemples dont j'ai traité démontrent que les cas,

Digitized by Google

où il y a réduction, prévalent; seulement pour un dérivé (2.4.6.trichlorobenzophénone) on constata une scission. Or, les faits ne sont pas assez nombreux pour permettre d'y baser une règle générale.

Voici quelques faits que je voudrais relever:

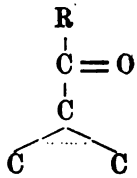
Il est remarquable d'abord, quelle influence différente exercent les trois groupes méthyle et les trois atomes de chlore dans le noyau, dans la position 2.4.6. La 2.4.6. trichlorobenzophénone se scinde en 1.3.5.trichlorobenzène et en acide benzoïque, tandis que la 2.4.6.triméthylbenzophénone n'a pas changé.

Chez la triméthylbenzophénone l'on serait disposé à penser à une influence stérique des deux groupes méthyle en position ortho, puisque nombre de réactions cétoniques n'ont pas lieu chez les cétones di-orthosubstituées. Par exemple elles ne forment point d'oximes ni d'hydrazones, ni non plus de produits d'addition avec l'acide orthophosphorique. Il me semble pourtant, que cette influence ne saurait être admise pour expliquer le fait, que la 2.4.6. triméthylbenzophénone n'a pas changé. Car la triméthylbenzophénone peut être réduite à l'alcool correspondant (par l'amalgame de sodium); il s'opère aussi une scission (quoique à une température plus élevée) en fondant avec de la potasse caustique. Il me paraît qu'il ne peut s'agir ici d'une influence stérique, à cause aussi des allures de l'autre dérivé di-orthosubstitué, qui subit une scission. Il semble qu'en ce cas l'influence ne soit pas exercée par le groupement (le groupement seul du moins) mais, avant tout, par le caractère des groupes. Peut-être ce fait se rapporte-t-il aux changements de forme, que le noyau benzénique va subir sous l'influence des substituents introduits. M. Petrenko-Kritschenko [1]) a prouvé, il y a quelque temps, que la vitesse de réaction des cétones:

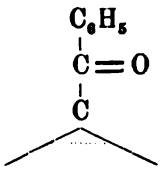
---

[1]) Ann. de Liebig **341**, p. 150 s.q.q.

Digitized by Google

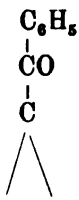


est en proportion avec la dimension de l'angle. Plus l'angle est grand, plus la vitesse de réaction sera petite et réciproquement. Si l'influence des groupes méthyliques était telle, que l'angle devenait plus grand:



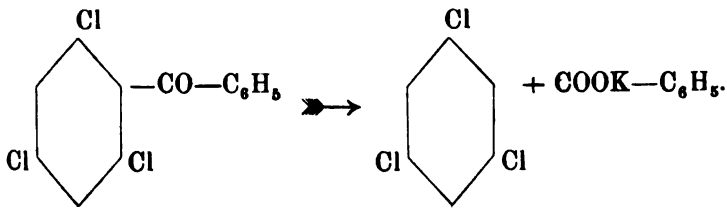
la vitesse de la réaction pourrait être diminuée à tel point, qu'il n'arriverait rien pendant un temps déterminé.

Si, au contraire, le chlore opérait une transformation du noyau en sens inverse, et que l'angle fût diminué,

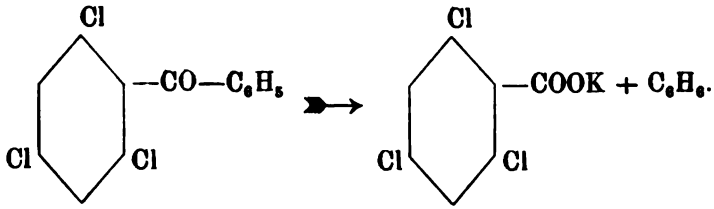


l'action pourrait se faire avec plus de facilité. Il serait nécessaire de faire de plus amples recherches pour constater si les différentes réactions des cétones se font réellement avec plus de vitesse chez la trichlorobenzophénone que chez la triméthylbenzophénone.

La scission de la trichlorobenzophénone peut s'opérer théoriquement de deux manières:

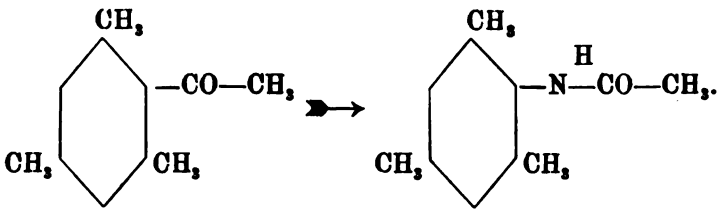
I 

Digitized by Google

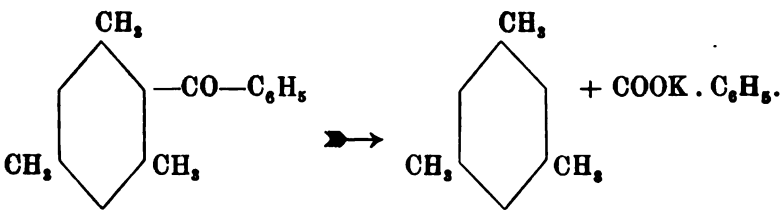
II 

En effet elle ne s'opère que selon I, ce qui est conforme à d'autres réactions de scission des cétones 2.4.6.tri-substituées:

L'acétomésitylène se transforme par l'action de l'hydroxylamine en acétylmésidine [1])



La phényl-mésityl-cétone, fondue avec de la potasse caustique, donne le mésitylène et l'acide benzoïque [2]):



Chez la 2.4.6.tribromobenzophénone la réaction se fait d'une manière plus compliquée. Elle se transforme en 4.bromobenzhydrol. Voici donc une réduction du groupe cétonique, et un remplacement de deux atomes de brome par des atomes d'hydrogène.

---

[1]) Feith et Davies, Ber. 24, p. 3546.

[2]) Louise, Ann. chim. phys. [6] 6, p. 199.

Digitized by Google

Cette substitution de deux atomes de brome a quelque chose de remarquable. Il est connu, que sous l'influence de certains groupes et atomes les atomes de brome dans le noyau sont plus aisément remplacés. Cette influence est exercée principalement par les groupes nitro, mais aussi, quoiqu'en moindre mesure, par les halogènes mêmes [1]). Cependant cette influence ne s'exerce que lorsque les atomes ou groupes mentionnés se trouvent en position ortho ou para; seulement chez les combinaisons symétriques la position méta a une influence qui rend l'atome plus réactif; un seul atome ou groupe en position méta n'a aucune influence [2]). Ainsi le chauffage du 1.3.5 tribromobenzène avec du méthylate de sodium, qui produit du dibromophénol [3]), n'effectue de substitution que pour un seul atome de brome; un second atome de brome n'est point substitué, puisqu'il ne reste alors qu'un atome de brome en position méta. Suivant les observations l'on s'attendait à trouver en ce cas, s'il s'est opéré une substitution de brome, que cette substitution n'ait atteint qu'un seul atome de brome, tandis qu'en effet les deux atomes de brome en position méta (par rapport au troisième atome de brome) ont été remplacés. Il est donc évident que le groupe $CO.C_6H_5$ doit aussi exercer une influence. Je me propose de constater si la 2.4. dibromobenzophénone en circonstances pareilles se transforme aussi en 4. bromobenzhydrol.

Un second fait remarquable est celui, que deux atomes de brome sont remplacés par de l'hydrogène. En des cas analogues, lorsque les combinaisons bromées sont chauffées à l'ébullition avec de l'éthylate de sodium, le remplacement de brome par l'hydrogène ne joue qu'un rôle secondaire, tandis que c'est principalement le remplacement par OH ou par OC_2H_5 qui s'opère. Lorsque plusieurs

[1]) Voir Jackson et Koch, Am. chem. Journ. 18, p. 298 et 21, p. 517.
[2]) Jackson et Calvert, Am. chem. journ. 18, p. 301.
[3]) Blau, Mon. f. Chem. 7, p. 630.

Digitized by Google

atomes de brome sont remplacés, c'est au plus un atome pour lequel un atome d'hydrogène est introduit [1]). Mais ici les deux atomes de brome ont été remplacés par l'hydrogène; il se pourrait que l'emploi d'une combinaison de potassium, dont je me suis servi, tandis que les autres auteurs se sont servis d'une combinaison de sodium, ait eu quelque influence. Je me propose de faire de plus amples recherches sur l'action d'une solution alcoolique de soude caustique sur la 2.4.6. tribromobenzophénone.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

L'action de la solution alcoolique de potasse caustique sur les cétones se fit toujours de la manière suivante:

5 gr. de cétone furent dissous dans 50 gr. d'une solution alcoolique de potasse caustique (1 gr. de potasse caustique, et 5 c.c. d'alcool); la solution fut chauffée à l'ébullition au bain d'huile pendant deux jours. Ensuite le contenu du ballon fut versé dans l'eau, l'alcool chassé au bain-marie, la potasse caustique neutralisée pour la plus grande partie, et la masse filtrée. Résidu A. Filtratum B. Le filtratum alcalin B fut évaporé jusqu'à un petit volume, puis on y ajouta de l'acide chlorhydrique pour précipiter l'acide, qui pourrait être formé.

1. Benzophénone.

Le résidu A fut recristallisé dans l'essence de pétrole en y ajoutant du noir animal. La recristallisation étant répétée le produit fut obtenu parfaitement blanc, fusible à 67°.5 [2]). Ce point de fusion est le même que celui du benzhydrol. Un mélange du produit et du benzhydrol eut le même pt. de fus. La benzophénone avait donc été réduite à l'alcool correspondant.

On ne trouva point d'acide organique dans le filtratum B.

---

[1]) Les publications de M. Jackson et de ses collaborateurs dans l'Am. chem. Journ. offrent plusieurs exemples de cè genre.

[2]) Toutes les températures ont été déterminées avec un thermomètre raccourci.

Digitized by Google

2. 4 . chlorobenzophénone [1]).

$$4 . Cl . C_6H_4 \quad CO . C_6H_5.$$

La recristallisation du résidu A dans l'essence de pétrole, où l'on ajouta du noir animal, fut répétée jusqu'à ce qu'il fût parfaitement blanc. Pt. de fus. 62°, c. à. d. celui du 4 . chlorobenzhydrol [2]). Un mélange du produit et du 4 . chlorobenzhydrol eut le même pt. de fus. La 4 . chlorobenzophénone avait donc été réduite à l'alcool correspondant.

L'on ne trouva point d'acide organique dans le filtratum B.

3. 2 . 4 . 6 . trichlorobenzophénone [3]).

$$2 . 4 . 6 . Cl_3C_6H_2 . CO . C_6H_5.$$

Le résidu A fut recristallisé dans l'alcool, puis sublimé. Pt. de fus. 63°, c. à. d. celui du 1 . 3 . 5 . trichlorobenzène [4]). Un mélange du produit et du 1 . 3 . 5 . trichlorobenzène avait le même point de fusion.

Dans le filtratum B se formait par l'acide chlorhydrique un précipité, qui fut lavé et dissous dans l'eau bouillante. (Puisque le précipité se dissolvait entièrement, il était impossible qu'il se soit formé une quantité remarquable de l'acide 2 . 4 . 6 . trichlorobenzoïque). Le produit obtenu par cristallisation était fusible à 122°, c. à. d. le pt. de fus. de l'acide benzoïque; un mélange du produit avec cet acide avait le même point de fusion. Il y a donc eu une scission selon:

$$Cl_3C_6H_2 . CO . C_6H_5 + KOH = Cl_3C_6H_3 + COOK . C_6H_5.$$

4. 4 . Bromobenzophénone [5]).

$$4 . Br . C_6H_4 . CO . C_6H_5.$$

La 4 . bromobenzophénone fut préparée de deux manières:

1° du chlorure de 4 . bromobenzoyle, avec du benzène et du chlorure d'aluminium; de cette méthode de formation résulte la position para de l'atome de brome.

---

[1]) Ce Rec. 26, p. 262.
[2]) Ce Rec. 26, p. 266.
[3]) Ce Rec. 26, p. 273.
[4]) Ce Rec. 26, p. 274.
[5]) La 4 . bromobenzophénone n'est point nommée dans Beilstein,

Digitized by Google

2° du chlorure de benzoyle, avec du bromobenzène et du chlorure d'aluminium.

1°. Un mélange de

chlorure de 4. bromobenzoyle [1]) (pt. d'éb. 132—135° à 17 m.m.)	55 gr.
de chlorure d'aluminium	40 gr.
de sulfure de carbone	50 cc.

fut chauffé doucement au bain-marie; après refroidissement il se formait des cristaux. Alors on ajouta 25 gr. de benzène, après quoi le mélange fut chauffé pendant une journée, et enfin traité de la manière connue.

La 4. bromobenzophénone brute fut purifiée par distillation et recristallisation dans l'alcool. Pt. d'éb. 350°.5 à 757.5 m.m. Pt. de fus. 82°.5 [2]).

On obtint un bon rendement.

2. Dans une solution de sulfure de carbone, l'action du chlorure de benzoyle sur le bromobenzène, en présence de chlorure d'aluminium, ne se fait que très lentement et le rendement est médiocre. Ce résultat est analogue à celui qui fut obtenu avec le monochlorobenzène [3]).

La réaction fut meilleure à une température plus élevée, comme l'ont constaté M. Gomberg (qui ne mentionne pas le rendement) et M.M. Cone et Long. Contrairement à ces messieurs cependant j'ai pris des molécules égales de

---

Handbuch, ni dans les Ergänzungsbände; c'est pourquoi voici l'énumération de ce qu'en donne la littérature:

M.M. Cone et Long, Journ. Am. chem. soc. 28, p. 521: préparation en partant du chlorure de benzoyle avec du bromobenzène et du chlorure d'aluminium; ce corps est identique avec la p. bromobenzophénone de M. Schäfer, Ann. de Liebig 264, p. 153, préparée avec le chlorure de p. bromobenzoyle, le benzène et le chlorure d'aluminium.

M.M. Kollarits et Merz, Ber. 6, p. 536: préparation avec l'acide benzoïque, le bromobenzène et le pentoxyde de phosphore.

M. Gomberg, Ber. 39, p. 3278: préparation avec le chlorure de benzoyle, le bromobenzène et le chlorure d'aluminium.

[1]) Sudborough, Journ. chem. soc. 67, p. 591.

[2]) M. Dimroth, Ber. 35, p. 2869 donne fautivement 172°—173°, c. à d. le point de fus. de la p. p. dibromobenzophénone.

[3]) Ce Rec. 26, p. 263.

Digitized by Google

romobenzène et de chlorure de benzoyle. Selon les recherches de M. Dumreicher [1]) il était nécessaire que la température ne monta pas trop. M. Dumreicher a constaté qu'à 100° déjà le bromobenzène subit un changement par le chlorure d'aluminium; il me parut donc désirable de tenir la température entre 80° et 90°, quoiqu'une légère transformation du bromobenzène soit aussi possible à cette température. (Les auteurs nommés ci-dessus ne mentionnent pourtant point un fait pareil). En effet j'ai réussi, en fractionnant soigneusement, de séparer du produit brut, dans la très petite première fraction, une quantité minime de p. dibromobenzène, reconnaissable à son point de fusion (88°.5). Un mélange de ce produit et du p. dibromobenzène (pt. de fus. 88°.5) avait le même pt. de fus.

La réaction se fit de la manière suivante:

Un mélange de:

chlorure de benzoyle	42 gr.
de bromobenzène (pt. d'éb. 157° à 749 m.m.) . .	48 gr.
de chlorure d'aluminium	45 gr.

fut chauffé au bain d'huile à 80°—90° pendant une journée. La formation d'acide chlorhydrique terminée, la masse fut versée dans l'eau et traitée de la manière ordinaire.

La bromobenzophénone brute fut distillée dans une cornue et recristallisée dans l'alcool. Après une seconde recristallisation elle se fondait à 82°.5. Pt. d'éb. 350°.5 à 757.5 m.m. Elle était entièrement identique à la 4 . bromobenzophénone obtenue de la manière précédente.

Le liquide-mère alcoolique fut évaporé jusqu'à un petit volume, après quoi il se déposait encore un peu de p. bromobenzophénone. On continua cette manipulation jusqu'à ce qu'un liquide commençait à se séparer de la masse refroidie. Alors tout l'alcool fut chassé par distillation, et le résidu distillé.

De la fraction distillant jusqu'à 315° (non corrigé) il était

---

[1]) Ber. 15, p. 1866.

Digitized by Google

possible d'obtenir, par recristallisation dans l'alcool, de longue saiguilles, fusibles à 88°.5, comme le p. dibromobenzène. Un mélange du produit et du p. dibromobenzène avait le même pt. de fus.

Par recristallisation dans l'alcool de la fraction au-dessus de 320° il était possible d'obtenir encore de la 4. bromobenzophénone. L'alcool du liquide-mère fut chassé et le résidu fut ajouté à la fraction 315°—320°. Ce produit fut de nouveau fractionné, etc., jusqu'à ce qu'il fût impossible d'obtenir encore de la p. bromobenzophénone. Rendement de 70 % environ. Tous les liquides-mères furent rassemblés et distillés, après que l'alcool fut chassé par distillation. Pt. d'éb. 324°—339°. Cette fraction devint un peu trouble, mais ne se solidifia pas, pas même en la refroidissant dans un mélange de glace et de sel.

Il était possible qu'il y eût dans cette masse de la 2. bromobenzophénone, dont le point de fusion (42°) est connu, mais non le point d'ébullition. Afin de déterminer le pt. d'éb. j'ai préparé un peu de 2. bromobenzophénone par le chlorure de 2. bromobenzoyle, le benzène et le chlorure d'aluminium. Recristallisé dans l'alcool le produit se dépose en de grands et beaux cristaux. Pt. de fus. 42°; pt. d'éb. 345° 1/4 à 759.5 m.m.

Puisque les points d'éb. de l'ortho- et de la para-bromobenzophénone diffèrent si peu (il y a une différence de 5°), il est évident qu'une distillation fractionnée ne pouvait donner beaucoup de résultats.

M. Jaeger a de nouveau eu l'amabilité de bien vouloir faire l'examen cristallographique de ce produit. Je dois de même à son obligeance les examens cristallographiques qui se trouvent dans les pages suivantes.

„La 2. bromobenzophénone, recristallisée dans l'alcool, forme de grands cristaux incolores, mesurant quelquefois plusieurs c.m³.; ils sont transparents, bien formés et très luisants.

La symétrie est monoclinique-prismatique; les paramètres sont:

Digitized by Google

$$a : b : c = 0.5045 : 1 : 0.9322$$
$$\beta = 83°24\,^1/_2{}'$$

Formes observées:

$m = \{110\}$; $b = \{010\}$; très luisantes et bien développées. $a = \{100\}$, très étroite; $q = \{011\}$; $s = \{012\}$; $o = \{\bar{1}12\}$; $r = \{102\}$, toutes donnant ces reflets nets.

Habitus: prismatique selon l'axe c, souvent aplatissement vers deux faces de m. Le plus souvent la forme $\{100\}$ n'est présente qu'à une face.

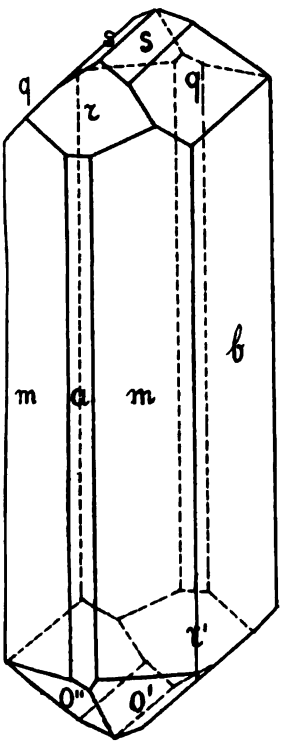


Fig. 1.
Orthobromobenzophénone.

Les angles mesurés sont:

	Mesurés.	Calculés.
$m : q = (110) : (011) =$	* 67°41′	—
$m : b = (110) : (010) =$	* 63°28′	—
$b : q = (010) : (011) =$	* 47°12′	—
$m : r = (110) : (102) =$	44°38′	44°56 $^2/_3$′
$a : q = (100) : (011) =$	85°10′	85°10′
$a : r' = (100) : (102) =$	44°28′	44°15′
$m : a = (110) : (100) =$	26°37′	26°37′
$s : q = (012) : (011) =$	17°55′	17°57′
$s : s = (012) : (0\bar{1}2) =$	49°35′	49°41′
$m : s = (110) : (012) =$	73°30 $^1/_2$′	73°39 $^1/_2$′
$m : c = (110) : (001) =$	—	84°5 $^2/_3$′
$o : m = (\bar{1}12) : (\bar{1}10) =$	46°57′	46°56′
$a : s = (100) : (012) =$	84°2′	84°1′

Plan de clivage distinct selon m; très bon selon c.

Poids spécifique: 1.517 à 14°; volume équivalent = 172.05. Paramètres topiques:

$\chi : \psi : \omega = 3.6162 : 7.1679 : 6.6819$.

L'angle d'extinction à $\{110\}$ 5° environ, à $\{010\}$ 20° environ relatif à l'axe c."

Dans une des premières gouttes de la fraction 324°—339° l'on introduisit un cristal de 2 . bromobenzophénone, qui s'y dissolvait.

Pour m'assurer s'il y avait de la 2 . bromobenzophénone dans le mélange, ou non, je me suis fait le raisonnement suivant: lorsque la 2 . bromobenzophénone subit une ébulli-

Digitized by Google

tion avec l'hydroxylamine en solution alcaline, elle se transforme en phénylindoxazène, qui est insoluble dans une solution alcaline, tandis que la combinaison para forme l'oxime, qui est soluble dans une solution alcaline. Si le mélange se composait (principalement) de la bromobenzophénone ortho et para, il se transformerait par une ébullition avec de l'hydroxylamine en solution alcaline en p. bromobenzophénone-oxime, soluble dans une solution alcaline, et en phénylindoxazène, qui y est insoluble.

Pour résoudre cette question, un mélange de:

la fraction nommée ci-dessus	10 gr.
du chlorhydrate de hydroxylamine	8 gr.
de potasse caustique	20 gr.
d'alcool	60 c.c.
d'eau	60 c.c.

fut chauffé à l'ébullition pendant deux journées, versé dans l'eau, et le précipité formé recristallisé dans l'alcool, puis dans l'essence de pétrole en présence de noir animal. Lorsque le produit était devenu incolore, il fut de nouveau recristallisé dans l'éther. Point de fusion 82.°5. Un mélange de ce produit et du phénylindoxazène avait le même point de fusion. De cette manière, vu la méthode de formation, la présence de la 2. bromobenzophénone, sinon prouvée exactement, est du moins devenue très probable.

Le phénylindoxazène, préparé pour la comparaison, fut obtenu de la manière suivante [1]). Un mélange de:

2. bromobenzophénone	5 gr.
du chlorhydrate d'hydroxylamine	4 gr.
de potasse caustique	9.6 gr.
d'alcool	30 c.c.
d'eau	30 c.c.

fut chauffé à l'ébullition pendant deux journées, puis versé dans l'eau; il se sépare un liquide qui, lavé et desséché, se solidifia après quelque temps. Le produit fut purifié par recristallisation premièrement dans l'alcool, puis dans l'éther,

---

[1]) D. R. P. 65826; Friedländer, Fortschritte der Theerfarbenfabrication III 994.

Digitized by Google

de sorte qu'on obtint de bons cristaux. Point de fusion 82.°5. L'identité des deux produits est prouvée encore par les recherches cristallographiques. M. Jaeger écrit:

„Le phénylindoxazène, recristallisé dans l'éther, forme des aiguilles plates, incolores, très luisantes, ou des plaques allongées, qui ont une odeur doucereuse très caractéristique.

La symétrie est rhombique-bipyramidale.

Les paramètres sont:

$$a : b : c = 0.7905 : 1 : 1.2600.$$

Formes observées:

b = {010} dominante; *a* = {100} très étroite;

c = {001} bien développée, mais souvent manquante;

o = {111}; m = {110}; elles donnent toutes de bons reflets nets;

r = {201} fut seulement observée chez des cristaux obtenus du mélange, qui étaient du reste entièrement identiques aux autres préparations.

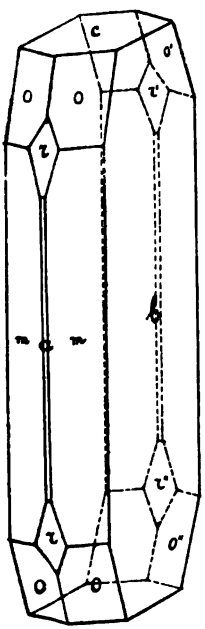


Fig. 2.
Phénylindoxazène.

Angles mesurés:

	mesurés.	calculés.	mesurés (cristaux obtenus du mélange.)
$m : o = (110) : (111) =$	* 31°54'½	—	—
$m : b = (110) : (010) =$	* 51°40½	—	—
$o : c = (111) : (001) =$	58° 5½	58° 5½	58°8½
$m : a = (110) : (100) =$	38°19½	38°19½	38°24
$o : o = (111) : (1\bar{1}1) =$	63°40	63°32	—
$o : b = (111) : (010) =$	58°10	58°14	58°7
$r : r = (201) : (\bar{2}01) =$	—	68°21	68°11

Plan de clivage complet selon {101}, bon selon {100}.

Les angles mesurés sont très constants pour les différents cristaux.

Poids spécifique: 1.295 à 15°, volume équivalent = 150.58.

Paramètres topiques:

$$\chi : \psi : \omega = 4.2111 : 5.3272 : 6.2641.$$

Digitized by Google

Le plan des axes optiques est {100}, l'axe *b* formant le premier diamètre.

L'angle des axes est très petit; le produit est pourtant évidemment biaxial".

Action de la solution alcoolique de potasse caustique.

Le résidu A, recristallisé dans l'essence de pétrole en présence de noir animal, était parfaitement incolore. Pt. de fus. 63.°5. Le produit est identique avec le 4. bromobenzhydrol, obtenu par réduction de la 4. bromobenzophénone par l'amalgame de sodium en solution alcoolique, qui a le même point de fusion de 63°.5. Un mélange des deux produits est de même fusible à 63.°5.

Analyse du 4. bromobenzhydrol, obtenu par réduction de la 4. bromobenzophénone par l'amalgame de sodium:

0.4413 gr. donnèrent 0.9684 gr. CO_2 et 0.1685 gr. H_2O.
0.2196 gr. „ 0.1531 gr. d'Ag Br.

Trouvé: C: 59.84 %; H: 4.24 %; Br: 29.66 %.
Calculé pour $C_{13}H_{11}OBr$.: C: 59.32 %; H: 4.18 %; Br: 30.41 %.

Poids moléculaire: 0.9141 gr. dans 18.37 gr. de benzène. Elévation du point d'éb. 0.°490.

Trouvé: 271.
Calculé: 263.

L'action de la solution alcoolique de potasse caustique opéra donc la réduction de la 4. bromobenzophénone à l'alcool correspondant.

Il ne fut point trouvé d'acide organique dans le filtratum B.

5. 2.4.6.tribromobenzophénone.

$$2.4.6.Br_3C_6H_2.CO.C_6H_5.$$

Cette cétone n'est pas connue. Elle fut préparée par le chlorure de benzoyle, le 1.3.5.tribromobenzène et le chlorure d'aluminium. Le 1.3.5.tribromobenzène fut obtenu de la 2.4.6.tribromaniline, qui fut préparée en introduisant goutte à goutte un mélange de 250 gr. de brome et 150 c.c. d'acide acétique dans une solution de 45 gr. d'aniline en 250 c.c. d'acide acétique, ce qui fut exécuté en agitant par un moteur et en refroidissant

Digitized by Google

avec de l'eau. Puis on ajouta de l'eau; le précipité qui se forma fut recristallisé dans l'alcool. Le rendement fut quasi quantitatif.

Pt. de fus. de la 2.4.6.tribromaniline: 120°; Pt. d'éb. 326°.5 à 753 m.m. en se décomposant; 192° à 19 m.m. sans décomposition.

Pt. de fus. du 1.3.5.tribromobenzène: 122°; Pt. d'éb. 274°.5 à 760 m.m.

Pour la préparation de la 2.4.6.tribromobenzophénone un mélange de:

chlorure de benzoyle	50 gr.
de chlorure d'aluminium	50 gr.
de 1.3.5.tribromobenzène	50 gr.

fut chauffé au bain d'huile à 150°—160° jusqu'à ce que la dégagement d'acide chlorhydrique eût cessé. Après avoir été traité de la manière connue, le produit fut broyé, puis épuisé à fond par l'alcool bouillant. La tribromobenzophénone brute obtenue fut soumise à une distillation à la vapeur d'eau. Lorsque l'opération est faite avec soin, il ne distille qu'une quantité minime de tribromobenzène non-attaqué. Le reste fut distillé dans une cornue et recristallisé dans un mélange de benzène et d'essence de pétrole. Après recristallisation du résidu, obtenu par concentration du liquide-mère, il se déposait, à côté des aiguilles blanches de la tribromobenzophénone, une toute petite quantité d'aiguilles minces et jaunes. Ces aiguilles furent recueillies autant que possible par triage, mais il était impossible de les séparer entièrement des cristaux de la tribromobenzophénone. Elles furent recristallisées dans l'alcool, dans lequel elles ne se dissolvent qu'avec difficulté. La tribromobenzophénone entremêlée se déposait en cristaux épais, à côté des aiguilles minces. Il est assez facile de séparer les deux formes de cristaux par rinçage. Les aiguilles minces, recristallisées de nouveau, étaient fusibles à 225°. La quantité en était trop petite pour permettre un plus ample examen. Ce produit ne s'est probablement pas formé pendant la préparation de la

Digitized by Google

tribromobenzophénone, mais il s'en est formé pendant la distillation. Le produit au pt de fus. 225° pourrait donc être un des produits de décomposition. Faute d'une quantité suffisante de matière il m'était impossible de le constater avec certitude [1]). Peut-être qu'il me sera possible de revenir plus tard sur ce sujet.

Le rendement en tribromobenzophénone est de 70—90 %, calculé sur le tribromobenzène employé. Pt. de fus. 147°. Pt. d'éb. 405° [2]) sous 765 m.m., accompagné d'une légère décomposition.

Analyse.
0.2644 gr. donnèrent 0.3560 gr. d'AgBr.
Trouvé : 57.29 % Br.
Calculé pour $C_{13}H_7Br_3O$: 57.28 % Br.

M. Jaeger a fait l'examen cristallographique; il écrit:

„Recristallisé dans un mélange de benzène et d'essence de pétrole le produit est fusible à 147°; il forme des cristaux incolores très luisants.

La symétrie est triclinique-pinacoïdale; les paramètres sont:

a : b : c = 1.3939 : 1 : 1.1065.

A = 120°59½′	α = 130°36′
B = 108°44′	β = 122°59′
C = 75°20′	γ = 58°58′

Formes observées:

$a = \{100\}$ et $b = \{010\}$, très luisantes et presque également développées;

$c = \{001\}$, bien formée, et donnant de bons reflets, ainsi que $o = \{1\bar{1}1\}$ et $r = \{\bar{1}01\}$.

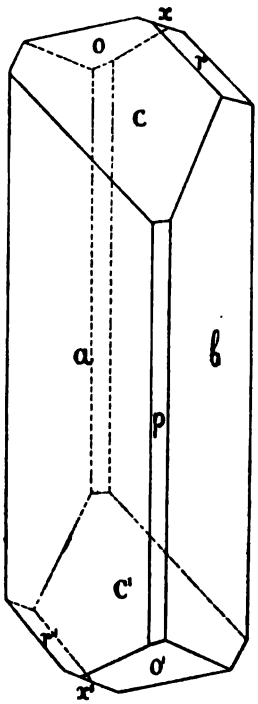


Fig. 3.
2.4.6-tribromo-benzophénone.

[1]) Note pendant la correction: Par une ébullition de longue durée de la 2.4.6.tribromobenzophénone pure, il se forme en effet une quantité assez considérable de ce produit.

[2]) Cette température a été déterminée avec un thermomètre de la maison W. Niehls, Berlin N., Schönhauser Allee 171, qui d'après le fabricant donne de suite les températures corrigées.

Digitized by Google

$x = \{\bar{2}1\bar{2}\}$, étroite, mais reflétant de manière très nette; les reflets sont parfois de couleur un peu rousse.

$p = \{210\}$, très étroite et reflétant faiblement. L'aspect des cristaux est allongé suivant l'axe c, et souvent aplati un peu selon $\{010\}$.

	angles mesurés.	calculés.
$c:b = (001):(010) =$	*59°1 ½'	—
$a:b = (100):(010) =$	*104 40	—
$a:c = (100):(001) =$	*71 16	—
$o:b = (\bar{1}\bar{1}0):(\bar{0}10) =$	*62 31½	—
$r:a = (\bar{1}01):(\bar{1}00) =$	*68 1	—
$a:p = (100):(210) =$	42 44	42°46½'
$p:b = (210):(010) =$	62 2	61 53½
$o:x = (\bar{1}\bar{1}1):(212) =$	38 57	39 10
$x:r = (\bar{2}\bar{1}2):(\bar{1}01) =$	31 6	31 1½
$r:b = (\bar{1}01):(010) =$	47 12	47 17
$c:r = (001):(\bar{1}01) =$	40 44½	40 43
$a:o = (100):(\bar{1}\bar{1}1) =$	97 23	97 20
$a:x = (100):(\bar{2}\bar{1}2) =$	108 36	108 28
$c:x = (001):(\bar{2}\bar{1}2) =$	49 37	49 46
$c:o = (001):(\bar{1}\bar{1}1) =$	75 13½	75 10

Un plan de clivage évident n'a pas été trouvé.

Extinction à $\{010\}$ relatif à l'axe c et mesuré à l'arrière-côté = 25°; à $\{100\}$ mesuré de même du côté gauche: 14½°.

Poids spécifique 2,034 à 15°. Volume équivalent: 206.

Quoique la substitution de trois atomes de chlore à trois atomes de brome cause une différence entre les angles mesurés de ce dérivé et de la 2.4.6.trichlorobenzophénone [1]), plus considérable que dans les cas ordinaires de substitution isomorphe, il y a pourtant entre les deux dérivés une relation isomorphotrope étroite, ce qui résulte aussi de la circonstance que le point de fusion le plus bas s'élève par l'addition d'une petite quantité du produit à pt. de fus. plus élevé; il existe donc une miscibilité homogène.

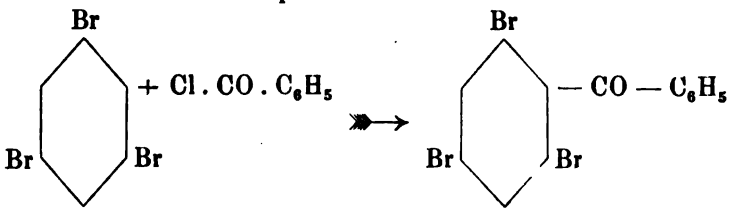
La tribromobenzophénone, obtenue par le chlorure de 2.4.6.tribromobenzoyle, est identique à celle qui a été décrite ci-dessus."

---

[1]) Ce Rec. 26, pag. 275.

Digitized by Google

La formule de constitution ne peut être autre que: 2 . 4 . 6 . tribromobenzophénone



si du moins il n'y a pas eu, sous l'influence du chlorure d'aluminium à une si haute température, une transposition intramoléculaire d'un ou de plusieurs atomes de brome.

Pour en obtenir la certitude, la 2 . 4 . 6 . tribromobenzophénone fut préparée par le chlorure de 2 . 4 . 6 . tribromobenzoyle et le benzène, sous l'influence du chlorure d'aluminium. La 2 . 4 . 6 . tribromobenzophénone obtenue de cette manière avait le même point de fusion que celle qui était préparée de la manière décrite ci-dessus; un mélange des deux produits avait le même pt. de fus.

M. Jaeger affirme l'identité des deux produits (voir les déterminations cristallographiques précédentes).

Le chlorure de 2 . 4 . 6 . tribromobenzoyle fut préparé de la façon suivante:

2 . 4 . 6 . tribromoaniline ⟶ 2 . 4 . 6 . tribromobenzonitrile ⟶ 2 . 4 . 6 . tribromobenzamide ⟶ acide 2 . 4 . 6 . tribromobenzoïque ⟶ chlorure de 2 . 4 . 6 . tribromobenzoyle.

Pour la préparation du 2 . 4 . 6 . tribromobenzonitrile l'on suivit la méthode de M. Sudborough [1]), à laquelle je voudrais ajouter ce qui suit:

La décoloration du produit formé par recristallisation dans l'alcool en présence de noir animal prit un long temps pour réussir. Puisque une expérience préalable avait prouvé, que l'on pouvait distiller le nitrile sans qu'il se décomposât, je me décidai à le purifier de cette façon. Or, pendant la distillation le point d'ébullition s'éleva de 280° à 330° (non corrigé), l'on avait donc affaire à un mélange. Par distillation

[1]) Ber. 27, p. 512; Sudborough, Jackson et Lloyd, Journ. Chem. Soc. 71, p. 230.

Digitized by Google

fractionnée on obtint trois fractions. Après recristallisation dans l'alcool la première avait le point de fusion et le point d'ébullition du 1 . 3 . 5. tribromobenzène, un mélange de ce produit et du 1 . 3 . 5 . tribromobenzène avait le même pt. de fus. C'était donc du 1 . 3 . 5 . tribromobenzène.

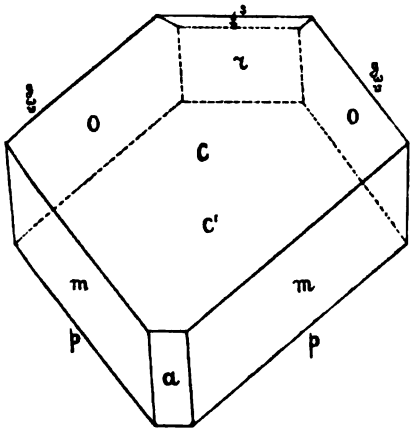


Fig. 4.
2 . 4 . 6 . tribromobenzonitrile.

La dernière fraction, recristallisée dans l'alcool, devint fusible à 128°, pt. de fus. du nitrile. Pt. d'éb. 336,°5 sous 756 m.m.

La fraction du milieu fut traitée de la manière la plus simple, en la chauffant avec de l'acide sulfurique dilué (voir ci-dessus: amide). Le tribromobenzène se condensa en partie dans le réfrigérant, l'autre partie se trouvait après refroidissement en masse solide au fond du ballon, dont il était facile de décanter l'acide sulfurique et l'amide qui s'était cristallisé partiellement.

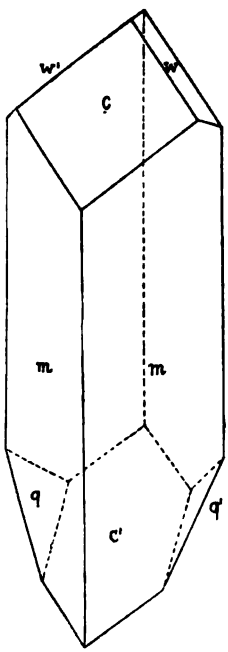


Fig. 5.
2 . 4 . 6 . tribromobenzonitrile.

Par recristallisation dans le benzène le 2 . 4 . 6 . tribromo-benzonitrile fut obtenu en bons cristaux.

Examen cristallographique de M. Jaeger.

„Recristallisés dans le benzène les cristaux de ce produit, qui est fusible à 128°, ont les formes les plus bizarres. Souvent les individus sont des cristaux

Digitized by Google

jumeaux selon {001}, quelquefois des cristaux unicites, aplatis selon {001}; mais cet habitus est souvent entièrement méconnaissable à cause de la plus grande évidence de *r*, *k*, *e* et *h* par exemple.

Recristallisée dans l'acétone, la combinaison est long-prismatique selon l'axe *c*, avec seulement {110}, {001} et {$\bar{2}$23} (voir fig. 5).

La symétrie est monoclinique-domatique; la combinaison a donc seulement le plan de symétrie unique, et point de centre de symétrie.

$$a : b : c = 1.2113 : 1 : 1.1025.$$
$$\beta = 44°23\,{}^3/_4{}'$$

Formes observées:

c = {001}, le plus souvent très évidente;
a = {100}, petite, ou manquant totalement;
m = {110}, très développée et très luisante;
o = {$\bar{8}8\bar{1}$}, grande et reflétant fortement;
r = {$\bar{8}0\bar{1}$}, large et très luisante;
s = {607}, étroite, mais donnant de bons reflets;
t = {$\bar{4}$03}, bien développée et reflétant fortement;
p = {11$\bar{1}$}, très étroite;
ω = {$\bar{5}5\bar{7}$}, et *v* = {$\bar{3}3\bar{7}$}, aussi étroites, mais donnant de bons reflets;
g = {$\bar{5}5\bar{8}$}, étroite et souvent à surface courbe;
ω est rayée distinctement parallèlement à {110}.

	Angles mesurés:	Calculés:
m : *c* = (110) : (001) =	* 56°58′	—
m : *a* = (110) : (100) =	* 40 18	—
c : *o* = (001) : ($\bar{8}8\bar{1}$) =	* 52 13	—
c : *r* = (00$\bar{1}$) : ($\bar{8}0\bar{1}$) =	39 23	39°23 $^2/_3$′
r : *s* = ($\bar{8}0\bar{1}$) : (607) =	89 36	89 38 $^1/_3$
s : *t* = (607) : ($\bar{4}$03) =	30 6	30 8 $^1/_2$
c : *p* = (001) : (11$\bar{1}$) =	69 58 (environ)	70 44
o : *ω* = ($\bar{8}8\bar{1}$) : ($\bar{5}5\bar{7}$) =	74 40 $^1/_2$	74 38
ω : *v* = ($\bar{5}5\bar{7}$) : ($\bar{3}3\bar{7}$) =	23 28 $^1/_2$	23 39 $^1/_2$
o : *v* = ($\bar{8}8\bar{1}$) : ($\bar{3}3\bar{7}$) =	97 59	98 17 $^1/_2$
c : *v* = (001) : ($\bar{3}3\bar{7}$) =	30 35	30 43 $^1/_2$
c : *g* = (001) : ($\bar{5}5\bar{8}$) =	46 30	46 29 $^1/_2$
g : *m* = ($\bar{5}5\bar{8}$) : ($\bar{1}$10) =	76 30	76 32 $^1/_2$

Digitized by Google

$p:m=(11\bar{1}):(110)=$	53 8	(environ)	52 18
$c:a=(001):(100)=$	44 26		44 23 $^3/_4$
$o:r=(881):(801)=$	37 34 $^1/_2$		37 33.

Plan de clivage complet selon {001}.

Le premier diamètre se trouve presqu'à angle droit avec {001}; l'angle des axes est petit.

Des recherches plus étendues n'étaient pas possibles.

La déviation de la loi des intersections simples et rationelles des axes est probablement causée par la structure lamellaire de macles polysynthétiques selon {001}, d'où il résulte que les valeurs des angles dans les zones de {110} et {101} présentent des oscillations."

2.4.6. *Tribromobenzamide.*

M. Sudborough [1]) prépara la tribromobenzamide par chauffage en tube clos; je l'ai préparée avec succès dans un ballon ouvert.

Un mélange de:

2.4.6. tribromobenzonitrile	5 gr.
d'acide sulfurique concentré	20 c.c.
d'eau	15 c.c.

fut chauffé pendant quelques heures dans un ballon, muni d'un tube à reflux, qui fut agité de temps en temps, jusqu' à ce que le nitrile eût disparu. Après avoir été versée dans l'eau, l'amide fut recristallisée; pt. de fus. 195°. Cette recristallisation donne lieu à quelques observations. Lorsque la recristallisation est faite dans l'alcool en solution peu diluée, l'amide se cristallise en longues aiguilles, qui un jour plus tard (dans le liquide-mère) se sont transformées d'elles mêmes en cristaux compacts. Quelquefois cependant ce fait ne fut pas constaté; lorsqu'on séparait alors les cristaux du liquide-mère, ils s'effleurissaient à l'air; ils contenaient donc évidemment de l'alcool de cristallisation.

---

[1]) Sudborough, Jackson et Lloyd, Journ. Chem. Soc. 71, p. 230.

Digitized by Google

Recristallisé dans le benzène le produit formait d'abord des aiguilles, qui se transformaient après en cristaux compacts.

D'un mélange d'acétone et de benzène, pourvu que la quantité d'acétone soit suffisante, les cristaux compacts, limpides et très luisants se déposent de suite.

Examen cristallographique de M. Jaeger:

„Les cristaux obtenus par cristallisation dans le benzène et dans l'alcool sont identiques.

Les cristaux sont grands, limpides et incolores, la zone verticale montre souvent des plans rayés.

La combinaison est monoclinique prismatique.

$$a : b : c = 2.1655 : 1 : 1.1092$$
$$\beta = 83°45'.$$

Formes observées:

$a = \{100\}$, très évidente;

$c = \{001\}$, bien formée et ainsi que:

$o = \{\bar{1}12\}$ et $r : \{\bar{1}01\}$ reflétant très nettement;

$s = \{101\}$, étroite mais luisante; manquant souvent totalement;

$p = \{210\}$ et $m = \{110\}$, presque de même largeur, et souvent rayée en sens vertical.

	Angles mesurés.	Calculés.
$a : c = (100) : (001) =$	*83°45	—
$a : r = (\bar{1}00) : (\bar{1}01) =$	*67°55	—
$o : o = (\bar{1}\bar{1}2) : (\bar{1}12) =$	*57°30	—
$a : s = (100) : (101) =$	58 15	58° 0¼′
$s : c = (101) : (001) =$	25 29	25°44¾
$c : r = (001) : (\bar{1}01) =$	28 19	28 20
$m : o = (\bar{1}10) : (\bar{1}12) =$	60 32	60 37¾
$o : c = (\bar{1}12) : (001) =$	31 58	31 59½
$c : m = (001) : (1\bar{1}0) =$	87 30	87 22¼
$a : o = (\bar{1}00) : (\bar{1}12) =$	82 24	82 37¼
$m : m = (\bar{1}\bar{1}0) : (110) =$	49 46	49 50
$m : p = (110) : (210) =$	17 56	17 58⅔
$p : a = (210) : (100) =$	47 8	47 6⅓

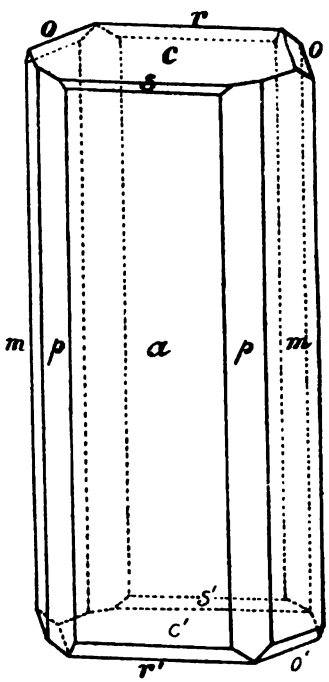


Fig. 6.
2.4.6. tribromo-benzamide.

Digitized by Google

Clivage complet selon {100}, où se montre dans la lumière convergente une hyperbole sombre.

Le plan des axes optiques est probablement {010}".

Acide 2 . 4 . 6 . *tribromobenzoïque.*

La transformation de l'amide en acide fut exécutée selon la méthode de M. Bouveault: 3 gr. de nitrite de sodium dans 10 c.c. d'eau furent introduits dans un mélange:

d'amide	10 gr.
d'acide sulfurique concentré	50 c.c.
d'eau	18 c.c.

tout en refroidissant avec de l'eau. Après avoir été chauffé le produit fut versé dans l'eau et le précipité dissout dans de la soude caustique; après filtration on précipita avec de l'acide chlorhydrique et on recristallisa dans le benzène. Pt. de fus. 194°.

Il va sans dire que la préparation de l'acide du nitrile peut aussi bien avoir lieu sans isoler l'amide.

Après la transformation du nitrile en amide il faut ajouter de l'acide sulfurique, jusqu'à ce que la même concentration est obtenue, après quoi l'on ajoute le nitrite.

Le chlorure de 2 . 4 . 6 . *tribromobenzoyle.*

Il fut préparé de l'acide avec la quantité calculée de pentachlorure de phosphore [1]). L'oxychlorure de phosphore ne fut pourtant pas distillé sous pression réduite, mais le contenu du petit ballon, refroidi, fut versé dans l'eau froide, et agité jusqu'à ce que la masse fût devenue solide. Après avoir été exprimé, le chlorure fut recristallisé dans l'essence de pétrole (pt. d'éb. 30°—50°); il s'en déposait en cristaux limpides. Point de fusion 48.°5.

Examen cristallographique de M. Jaeger.

„Le chlorure de 2 . 4 . 6 . tribromobenzoyle, fusible à 48.°5, se cristallise dans l'essence de pétrole en de magnifiques cristaux, incolores, limpides et excessivement luisants La

---

[1]) Sudborough, Journ. chem. Soc. 67, p. 596.

Digitized by Google

symétrie est triclinique-pinacoïdale, quoiqu'elle se rapproche beaucoup de la symétrie monoclinique.

Les paramètres sont:

$$a : b : c = 1.9341 : 1 : 1.0041.$$

$A = 87°59'$ $\alpha = 89°54^2/_3{}'$
$B = 108°50'$ $\beta = 108°43^3/_4{}'$
$C = 84°\ 0'$ $\gamma = 84°21'$

Formes observées:

$a = \{100\}$, toujours très evidente et donnant de bons reflets;

$b = \{010\}$, quelquefois presque aussi large que a, mais parfois beaucoup plus étroite;

$m = \{110\}$, bien développée et donnant des reflets nets;

$c = \{001\}$, le plus souvent large et très luisante;

$Q = \{0\bar{1}1\}$, large et luisante;

$q = \{011\}$, un peu plus étroite, mais reflétant nettement;

$o = \{\bar{9}34\}$ et $\omega = \{\bar{9}\bar{3}4\}$, toutes les deux développées presque aussi fortement, et donnant de bons reflets; parfois elles sont même plus grandes que b;

peut-être que $p = \{2\bar{3}0\}$ est indiquée quelquefois.

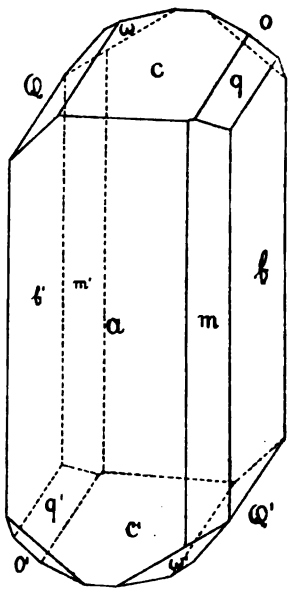


Fig. 7.
Chlorure de 2 . 4 . 6 . tribromo-benzoyle.

	Angles mesurés:	Calculés:
$a : b = (100) : (010) =$	*96° 0′	—
$c : b = (001) : (010) =$	*92° 1	—
$a : c = (100) : (001) =$	*71 10	—
$a : m = (100) : (110) =$	*66 4	—
$c : Q = (001) : (0\bar{1}1) =$	*42 44	—
$m : b = (110) : (010) =$	29 56	29°56′
$c : q = (001) : (011) =$	44 36	44 40
$b : q = (010) : (011) =$	47 24	47 21
$Q : b = (0\bar{1}1) : (0\bar{1}0) =$	45 16	45 15
$c : \omega = (00\bar{1}) : (9\bar{3}\bar{4}) =$	62 35	62 50$^2/_3$
$\omega : a = (9\bar{3}\bar{4}) : (100) =$	56 34	56 49
$p : a = (2\bar{3}0) : (100) =$	65 0 (environ)	64 48

Digitized by Google

Plan de clivage complet selon {100}, bon selon Q {0$\bar{1}$1}. L'habitus est pour la plupart isométrique, allongé un peu selon l'axe *c*; pourtant l'on trouve souvent des cristaux épais et de forme plate selon {100}.

La 1e bissectrice se trouve en position presque verticale sur {100}.

L'image axiale ne diffère que peu de celle d'un cristal uniaxe, à cause de la petitesse de l'angle des axes. Dispersion extrêmement faible: $\varrho < v$, de caractère rhombique; le plan des axes est {010}. Double réfraction positive. Il est impossible de marquer la différence entre l'angle d'extinction sur *c* et *b* et un angle droit."

2.4.6. *Tribromobenzophénone.*

La 2.4.6. tribromobenzophénone fut obtenue par le chlorure de 2.4.6. tribromobenzoyle et le benzène, dissous dans le sulfure de carbone, et en présence de chlorure d'aluminium. Recristallisée dans un mélange de benzène et d'essence de pétrole elle devint fusible à 147°. Un mélange du produit avec la tribromobenzophénone, obtenue antérieurement, avait le même pt. de fus. L'identité des deux produits fut aussi constatée par M. Jaeger (voir pag. 344).

Action de la solution alcoolique de potasse caustique.

Le résidu A fut chauffé à l'ébullition avec un excès d'essence de pétrole. Laissé tranquille pendant longtemps, le liquide ne déposait que peu de cristaux, qui étaient de couleur brune, enveloppés d'un liquide brun. On n'obtint des cristaux incolores qu'en chauffant à l'ébullition le produit, après l'avoir exprimé, en solution faible dans l'essence de pétrole avec une bonne quantité de noir animal. A une répétition de l'expérience la cristallisation est facilitée de beaucoup par l'introduction de quelques cristaux dans la solution dans l'essence de pétrole; ils s'accroissent lorsque l'essence est évaporée lentement. L'on déverse la couche huileuse de couleur brune, aussitôt qu'elle s'est

Digitized by Google

formée et l'on purifie les cristaux de la manière mentionnée ci-dessus. Ces cristaux sont fusibles à 63.°5, c. à. d. le pt. de fus. du 4. bromobenzhydrol (voir pag. 342). Un mélange du produit et du 4. bromobenzhydrol avait le même pt. de fus.

Pour confirmer la justesse de ce résultat le produit fut oxydé avec de l'acide chromique en solution dans l'acide acétique; recristallisé dans l'essence de pétrole le produit d'oxydation était fusible à 82.°5, le pt. de fus. de la 4. bromobenzophénone. Un mélange de ce corps et du produit obtenu avait le même pt. de fus.

Sous l'action de la solution alcoolique de potasse caustique les deux atomes de brome en position ortho ont été remplacés par des atomes d'hydrogène, et en outre le groupe cétonique a été réduit au groupe alcoolique. Voici ce qui explique la grande quantité de résine d'aldéhyde qui s'est formée — quantité qui fut visiblement plus grande que dans les expériences précédentes — et la présence de beaucoup de brome dans le liquide.

Un dosage de brome a confirmé ce résultat:

0.2870 gr. donnèrent 0.2011 gr. d'AgBr.
Trouvé: 29.82 % Br.
Calculé pour $C_{13}H_{11}OBr$: 30.41 % Br.

On ne trouva point d'acide organique dans le filtratum B, de sorte qu'il n'y avait pas eu de scission, sinon une scission presque imperceptible.

6. 4. Méthylbenzophénone
$4 . CH_3 . C_6H_4 . CO . C_6H_5$.

La 4. méthylbenzophénone fut préparée en faisant réagir le toluène sur la combinaison $C_6H_5 . CO . Cl . AlCl_3$ en solution dans le sulfure de carbone. Le produit brut fut distillé et recristallisé dans l'alcool. Après la recristallisation le point de fusion est de 56,°5, qui est le point de fusion de la combinaison para. Par évaporation des liquides-mères on obtint un résidu, qui se solidifia partiellement lorsqu'on y

Digitized by Google

eut introduit un cristal de la combinaison para. Pour séparer ces cristaux du liquide je me suis servi d'un appareil centrifuge. Le point d'ébullition de la partie principale de ce liquide se trouva entre 313°—317°; évidemment nous avons donc à faire à la combinaison ortho à l'état impur; la purification ne fut pas continuée. Par l'action du toluène sur la combinaison du chlorure de benzoyle avec le chlorure d'aluminium il se forme donc un mélange des combinaisons ortho et para, comme c'est toujours le cas [1]).

Action de la solution alcoolique de potasse caustique.

Le résidu A fut recristallisé dans l'essence de pétrole en présence de noir animal. On obtint ainsi des cristaux parfaitement incolores, pt. de fus. 55°, qui est le pt. de fus. du 4. méthylbenzhydrol. Afin de pouvoir comparer les deux produits, le 4. méthylbenzhydrol fut préparé par réduction de la 4. méthylbenzophénone, en solution dans de la potasse caustique alcoolique, par la poudre de zinc. Après recristallisation dans l'essence de pétrole le produit fut fusible à 55°, ainsi qu'un mélange des deux produits. La 4. méthylbenzophénone a donc été transformée par réduction en 4. méthylbenzhydrol.

Il ne fut point trouvé d'acide organique dans le filtratum B.

7. 2.4.6. Triméthylbenzophénone 2.4.6. $(CH_3)_3C_6H_2 . CO . C_6H_5$.

La 2.4.6. triméthylbenzophénone (phénylmésitylcétone) fut obtenue en ajoutant à un mélange de:

chlorure de benzoyle	28 gr.
de chlorure d'aluminium	30 gr.
de sulfure de carbone	100 c.c.

[1]) M. Boëseken m'a écrit qu'il faut lire dans sa communication Rec. 19 p. 23: „Les cétones.... $C_6H_5 . CO . C_6H_4CH_3$ p. d. f. 58°.... sont obtenues avec un rendement théorique", que ce n'est point la combinaison para pure mais la cétone brute qui a été obtenue avec un rendement théorique, et que la combinaison para à pt. d. f. 58° en fut obtenue par recristallisation.

Digitized by Google

un mélange de 24 gr. de mésitylène dans 50 c.c. de sulfure de carbone, en refroidissant. L'action vive terminée, on chauffa au bain-marie jusqu'à ce que le dégagement de gaz chlorhydrique eût cessé. Alors le produit fut versé dans l'eau, la solution dans le sulfure de carbone lavée dans un entonnoir à décantation avec de l'acide chlorhydrique dilué, puis avec de l'eau et de la potasse caustique. Après cela la solution fut agitée au moyen d'un moteur pendant une demi-journée avec une solution concentrée de potasse caustique et séchée avec de la potasse caustique solide. Le sulfure de carbone en fut séparé par distillation, le résidu distillé et recristallisé dans l'essence de pétrole, pt. d'éb. 30°—50°, par un bon froid d'hiver. La cétone purifiée de cette manière est absolument inodore; pt. de fus 35°; pt. d'éb. 326,°5—327° sous 777 m.m.; rendement environ 80°/₀ [1]).

Action d'une solution alcoolique de potasse caustique.

Le résidu A fut recristallisé dans l'essence de pétrole, pt. d'éb. 30—50°, par un bon froid d'hiver; pt. de fus. 35°, c-à-d. le même que de la phénylmésitylcétone. Un mélange des deux produits avait le même pt. de fus. L'ébullition avec la solution alcoolique de potasse caustique n'avait donc produit aucun effet.

8. 4. Phénylbenzophénone
$4 . C_6H_5 . C_6H_4 . CO . C_6H_5$.

Dans le Handbuch de Beilstein 3ième ed. III p. 257 on lit:

1°. Benzoyl-biphényle $C_{12}H_9 . CO . C_6H_5$, du biphényle et

---

[1]) M. Louise (Ann. chim. phys. [6] 6 p. 209) écrit que le triméthylbenzhydrol commence par se déposer de tous les dissolvants à l'état huileux, et qu'il finit par se solidifier; pt. de fus. 34°. J'ai trouvé, qu'il est possible de le recristalliser dans l'essence de pétrole (pt. d'éb 30°—50°) pendant une forte gelée; le pt. de fus. s'éleva de beaucoup. J'ai réussi à le fixer à 40°; puisque la gelée diminua en force (une petite élévation de température suffit pour empêcher l'expérience) il m'a été impossible d'arriver à élever encore le pt. de fus.

Digitized by Google

du chlorure de benzoyle en présence de chlorure d'aluminium, pt. de fus. 106°.

2°. p. Phénylbenzophénone, par oxydation du p. benzylbiphényle, pt. de fus. 104°.

Il me parut bien probable, que ces deux combinaisons étaient identiques, et que la combinaison nommée sous 1° était de même la combinaison para. M. Wolf [1]) ne donne rien sur la structure. M. Perrier écrit [2]): „par l'action de biphényle sur $C_6H_5 . CO . Cl . AlCl_3$ en solution de sulfure de carbone, il se forme, après un traitement à l'eau, un produit, fusible à 106°, qui est identique au p. benzoyl-diphényle de Wolf". Cependant il est impossible de trouver le moindre indice dans la publication de M. Wolf, qu'il ait eu affaire à la combinaison para. Il faut donc que la structure du benzoyl-biphényle de Wolf soit encore déterminée, détermination que j'ai faite par oxydation. Il se forme alors l'acide p. benzoylbenzoïque. Par ce résultat la structure est reconnue comme para, ce qui prouve l'identité des deux dérivés de la benzophénone, mentionnés ci-dessus.

M. Wolf ne donne point de renseignement précis sur la préparation. Pour empêcher la formation d'une combinaison bibenzoylbiphénylique, j'ai pris un excès de biphényle, et j'ai aussi exécuté la préparation dans le sulfure de carbone, puisque M. Perrier fait comprendre, que dans l'action du biphényle sur $C_6H_5 . CO . Cl . AlCl_3$ dans le sulfure de carbone il ne se forme point (ou du moins en quantité négligeable) d'isomère.

Voici la méthode de préparation:

Un mélange de:

chlorure de benzoyle.	14 gr.
de sulfure de carbone	100 c.c.
de chlorure d'aluminium	15 gr.

fut chauffé doucement. Après le refroidissement on y ajouta

[1]) Ber. **14**, p. 2032.

[2]) Comptes rendus **116**, p. 1298.

Digitized by Google

30 gr. de diphényle. Ce mélange fut chauffé au bain-marie. Après avoir ajouté de l'eau, on lava successivement la solution de sulfure de carbone avec de l'acide chlorhydrique, de l'eau, une solution de soude caustique et de l'eau, qui tous avaient été quelque peu chauffés. Le sulfure de carbone évaporé, l'excès de diphényle fut entraîné par la vapeur d'eau, le résidu distillé et recristallisé dans l'alcool, puis dans un mélange d'acétone et d'essence de pétrole. Pt. de fus. 102°; pt. d'éb. 419—420° [1]) sous 744 m.m.

Par oxydation de ce produit avec du bichromate de potassium et de l'acide sulfurique il se forme de l'acide p. benzoylbenzoïque, pt. de fus. 197°.5, identique à l'acide p. benzoylbenzoïque, obtenu par oxydation de la p. méthylbenzophénone avec du permanganate de potassium [2]), pt. de fus. 197°.5. Un mélange des deux produits avait le même point de fusion.

Action de la solution alcoolique de potasse caustique.

Le résidu A fut recristallisé dans l'essence de pétrole en présence de noir animal, dont il se déposa en aiguilles feutrées parfaitement incolores. En recristallisant le produit dans une grande quantité d'alcool (dans lequel il est très soluble) l'on obtint de meilleures aiguilles. Pt. de fus. 96°.

Analyse.

0.2434 gr. donnèrent 0.7829 gr. de CO_2 et 0.1461 gr. de H_2O.

trouvé: 87.72 % C; 6.66 % H.

calculé pour $C_{19}H_{16}O$: 87.69 % C; 6.15 % H.

La 4. phénylbenzophénone a donc été réduite au 4. phénylbenzhydrol.

Il ne fut point trouvé d'acide organique dans le filtratum B.

---

[1]) Voir la note page 344.

[2]) Mon. 28, p. 1224.

Digitized by Google

9. Phényl. α. naphtyl-cétone.

Le résidu A fut recristallisé dans un mélange de benzène et d'essence de pétrole, puis distillé (par le chauffage la couleur brune devint très claire). La recristallisation fut répétée dans l'alcool. Pt. de fus 88°. Un mélange du produit et du phényl. α. naphtylcarbinol (obtenu par réduction de phényl. α. naphtylcétone avec l'amalgame de sodium; pt. de fus. 88°) eut le même point de fusion. La phényl. α. naphtylcétone a donc été réduite au phényl. α. naphtylcarbinol.

Il ne fut point trouvé d'acide organique dans le filtratum B.

Déventer, Mars 1908.

Laboratoire de chimie de l'école moyenne.

Digitized by Google

HENRI-GUILLAUME BAKHUIS ROOZEBOOM,

PAR *M.* W. STORTENBEKER.

Longtemps encore les chimistes se rappelleront avec un sentiment douloureux les premiers mois de l'année 1907. En quelques semaines ils ont eu à regretter la mort de MENDELEJEW (2 février), de MENSCHUTKIN (5 février), de BAKHUIS ROOZEBOOM (8 février), de MOISSAN (20 février), et enfin de BERTHELOT (9 mars). Si parmi ces hommes éminents il y en avait dont le terme naturel de la vie ne pouvait plus être très éloigné, d'autres-BAKHUIS ROOZEBOOM et MOISSAN-furent enlevés en pleine activité, et lorsque la science avait lieu d'attendre de leur génie encore bien des travaux fructueux.

Nous éprouvons d'autant plus leur perte que tous ces savants étaient, à leur époque, dans leur pays, comme les représentants de cette partie de la science, qu'ils cultivaient par préférence. Pour les Néerlandais, BAKHUIS ROOZEBOOM était devenu, après la mort de RETGERS, le départ de M. VAN 'T HOFF, le centre de la science nouvelle, de la chimie physique. Nous sentions tous quelle force émanait de lui, comme il nous donnait l'exemple de l'activité, de la coopération dans le travail, du culte désintéressé de la science.

Digitized by Google

VCL.27
LINZ
SICT

H W Baldwin Roosevelt

Digitized by Google

Digitized by Google

Henri-Guillaume Bakhuis Roozeboom [1]) naquit à Alkmaar le 24 octobre 1854. Il était fils unique de parents de modeste condition: Jean-Henri Bakhuis Roozeboom, alors âgé de 43 ans et Marie Rensen, 40 ans. De 1867 à 1872 le jeune homme suivit dans sa ville natale les classes de l'école secondaire, et s'y distingua bientôt dans presque toutes les branches par son intelligence. Surtout le directeur de l'école Boeke, docteur en chimie, s'intéressait vivement à lui, tandis que l'élève à son tour, se sentait attiré vers un maître si aimable. Bakhuis Roozeboom passa l'examen final qui clot la période scolaire avec beaucoup de distinction. Pour un jeune homme aussi doué il n'y avait alors qu'une seule voie: l'Université; un examen dans les langues classiques et les mathématiques y donnait accès, et Boeke conseilla à son ex-élève de s'y préparer. Sur la demande de Boeke le pasteur de Vries van Heyst consentit à donner des leçons de latin à son protégé, et l'ancien „gymnasii rector" de Gelder des leçons de grec. En outre Boeke lui permit de travailler dans son laboratoire, où il s'exerça en chimie analytique, et prit part aux recherches du maître. Celui-ci l'invita aussi à venir passer une soirée par semaine dans son cabinet d'étude; ces heures étaient consacrées à la théorie.

En 1873 Bakhuis Roozeboom fit la connaissance de M. van Bemmelen, alors directeur de l'Ecole secondaire d'Arnhem, plus tard (1874—1901) professeur à l'Université de Leide, ce qui a été de la plus grande importance pour son avenir. M. van Bemmelen ayant été chargé par le gouvernement d'analyser les terres provenant des „polders" de l'Y, alors récemment desséchés, avait besoin d'un aide temporaire. Il écrivit à Boeke, son beau-frère, qui lui recommanda son élève; et bientôt M. van Bemmelen trouva l'occasion d'apprécier le travail rapide et intelligent de celui-ci.

---

[1]) Pour plus de détails voir l'éloge prononcé par M. Holleman le 14 février 1907 (Chemisch Weekblad 1907; n°. 9), le mémoire de M. van Bemmelen (Chemisch Weekblad 1907; n°. 17), la nécrologie par M. M. Jorissen et Ringer (Mannen van Beteekenis, tome 37).

Digitized by Google

Toutefois, après avoir été reçu à l'université, les ressources restreintes de ses parents ne lui permettant pas de faire face aux dépenses de ses études, il accepta une place au laboratoire de M. Mouton à la Haye, et s'occupa d'analyses industrielles, alimentaires, etc., jusqu'à ce qu'en 1878 un accident (l'incendie de l'usine et du laboratoire où il travaillait, et qui ne furent plus rebâtis) l'obligea de chercher un autre emploi.

Alors M. van Bemmelen le fit nommer préparateur à Leide, pour lui fournir l'occasion de faire ses études. C'était un peu contre l'usage qui veut un gradué pour cet emploi, mais l'avenir a justifié M. van Bemmelen.

Au début les examens, les devoirs de sa charge, occupaient fort le jeune étudiant, mais le chemin lui fut aplani autant que possible. Puis, lorsque ses travaux l'eurent signalé comme un chimiste de premier ordre, M. van Bemmelen le déchargea d'une grande partie de ses devoirs; de sorte que Bakhuis Roozeboom se trouva assez libre pour pouvoir se vouer presque entièrement à ses recherches. Pas tout à fait, pourtant. Car le 23 avril 1879 il s'était marié avec Mlle C. E. Wins, et bientôt les besoins d'une famille qui augmentait rapidement exigeaient plus de revenus. C'est alors qu'il demanda la place de professeur à l'Ecole secondaire des jeunes filles à Leide, place qu'il occupa jusqu'à son départ pour Amsterdam en 1896.

A cette époque il fit ses recherches les plus importantes. On admire surtout chez lui le don d'enchaîner logiquement les faits et d'amener ainsi pas à pas ses conclusions théoriques; ses appareils ingénieux qui, d'abord assez simples, se perfectionnaient à mesure que les problèmes à étudier devenaient plus compliqués; son aptitude admirable, enfin, à faire parler les diagrammes graphiques.

En 1896 il fut nommé professeur de chimie à l'Université d'Amsterdam, à la place de M. van 't Hoff. Alors il parut combien Bakhuis Roozeboom était capable de se développer

Digitized by Google

dans toutes les directions. Ayant senti jusqu'ici peu de vocation pour l'enseignement, il se montra un professeur excellent par son originalité, sa verve et son éloquence. Après s'être voué à ses recherches personnelles dans la paisible ville de Leide, il se vit placé à la tête d'un laboratoire très fréquenté dans une grande ville commerciale. Qui ne s'y serait senti un peu déplacé dans les premiers temps? Chez lui, on ne s'en est presque pas aperçu.

Bientôt il sut apprécier les relations d'amitié qui s'établirent entre lui et ses collègues: M. van der Waals, Lobry de Bruyn et, après la mort prématurée de ce dernier, M. Holleman; le contact journalier avec un grand nombre d'élèves, et en premier lieu avec ceux qui remplissaient au laboratoire la fonction de „lector'' ou de préparateur, comme M. M. Cohen, Smits, van Laar, Jaeger; l'occasion enfin d'expliquer et de propager ses vues. Quoiqu'il ne fît plus des recherches expérimentales lui-même, il s'intéressait si vivement au travail des autres, qu'il exprima plusieurs fois le désir d'être à la tête d'un grand laboratoire où toutes les forces du pays seraient centralisées.

La medaille, il faut le dire, avait son revers. Outre la direction du laboratoire proprement dit, sa charge de professeur lui donnait une somme considérable de travail: les cours, un cours élementaire pour les futurs médecins, un cours supplémentaire, un autre où il traitait de la règle des phases pour les chimistes plus avancés, les examens, les thèses à approuver. En outre il avait encore des travaux d'un ordre plus pratique, ou comme membre de différentes commissions.

Déjà à Leide Bakhuis Roozeboom avait pris part à des recherches hygiéniques: pour décider si les eaux d'égout de la Haye, en se déchargeant dans la mer, pourraient souiller les eaux affectées aux bains, ou pour découvrir pourquoi un dépôt d'oxyde ferrique se formait dans les conduites d'eau de la ville d'Arnhem. A Amsterdam il fut membre de la commission du contrôle de la circulation monétaire, de celle de l' enseignement supérieur libre, etc.

Digitized by Google

En 1901 il publia la première partie de son livre longtemps prémédité sur „les équilibres hétérogènes, considérés du point de vue de la théorie des phases" [1]); la deuxième partie parut en 1904, tandis que les autres sont restées, hélas, inachevées. Un de ses plus grands soucis a été, que son livre avançait si lentement, faute de loisirs pour s'y vouer.

M. van Bemmelen, qui l'a connu le plus intimement, dit de son caractère: „il était toujours vif et joyeux, d'une excellente humeur, d'une grande activité. Je ne l'ai jamais vu maussade, ennuyé ou triste, et en toute occasion il a su vaincre les difficultés. Il était exempt d'ambition exagérée, de vanité personnelle. N'étant pas toujours apprécié à sa valeur, il ne s'en affectait point; il était trop objectif, trop simple, trop modeste, et surtout d'une humeur trop égale pour en être troublé."

Simple comme il était: „totally devoid of any trace of the advertising spirit, he received fewer public honours than might have been expected to follow his notable achievements, and every one must feel regret that the scientific world did not in his lifetime more adequately recognise his service" (M. Chattaway dans „Nature").

En effet, en dehors de l'Académie des sciences à Amsterdam (en 1890), aucune Académie ne le reçut parmi ses élus, aucun prix, aucune décoration ne lui fut accordé.

Simple comme sa personne, était encore sa vie de famille. Père de six enfants, il eut le malheur de perdre la fille aînée en 1904 après une longue maladie.

Sa santé avait toujours été excellente. M. van Bemmelen déclare qu'à Leide il n'avait jamais été indisposé, mais à la longue sa constitution un peu frêle ne put supporter le surcroît de travail qu'il s'imposait. Durant l'été de 1906 on l'entendit se plaindre de lassitude, et quoique les vacances

---

[1]) Die heterogenen Gleichgewichte vom Standpunkte der Phasenlehre, Braunschweig.

Digitized by Google

lui eussent rendu une grande partie de son élasticité, il ne put résister à une pleurésie, suivie d'une pneumonie qui le frappa en janvier 1907. Le 30 janvier il se rendit pour la dernière fois à son laboratoire, vendredi le 1er février il dut rester au lit, la maladie s'agrava de jour en jour et il mourut dans la nuit du 7 au 8 février [1]).

L'oeuvre scientifique de Bakhuis Roozeboom peut assez facilement se diviser en trois périodes: la première, de 1881—1887, est celle des recherches sur la dissociation et de l'établissement de la règle des phases; dans la deuxième (1888—1895) il applique cette règle à quelques cas intéressants d'équilibre chimique et démontre ainsi son utilité; la troisième, enfin, de 1896—1907, est celle de son séjour à Amsterdam, où il la développe en une théorie, un système.

I.

Dans l'introduction de sa thèse, soutenue en 1884 (le 7 juin) Bakhuis Roozeboom disait:

„Ce fut en 1857 que H. Sainte-Claire Deville fonda la théorie de la dissociation.

Avec beaucoup de raison Dumas put dire plus tard de cette découverte: „une des plus grandes acquisitions, non seulement de la chimie, mais de la philosophie naturelle; un phénomène capital, qui a ouvert une voie nouvelle à la science".

Malgré leur variété la plupart des corps étudiés se rangent dans les deux catégories suivantes:

1. Corps solides, liquides et gazeux, qui se résolvent en deux gaz, p. e. PCl_5, AzH_4Cl, H_2SO_4, $C_2H_4O_2$, $C_5H_{11}Br$, Az_2O_4, HI, etc.

2. Corps solides, qui se résolvent en un solide et un gaz, p. e. $CaCO_3$, $AgCl.3\,AzH_3$, $Na_2HPO_4.\,12\,H_2O$, $SeO_2.HCl$, IrO_2, etc.

---

[1]) Mme Bakhuis Roozeboom n'a pas longtemps survécu à son mari. Elle est morte le 31 juillet 1908. (Note pendant la correction).

Digitized by Google

Tandis que la dissociation des corps de la première classe se montrait assez compliquée, on a trouvé pour ceux de la seconde une loi fort simple (loi de Debray), à laquelle la marche de leur dissociation obéit.

Depuis peu une nouvelle classe a été étudiée quant à sa dissociation, c. à d. les hydrates de gaz, donnant naissance à un liquide et à un gaz, qui en même temps se dissout dans le liquide".

Ce sont les recherches de M.M. Isambert, Wroblewski, Cailletet et de Forcrand, que l'auteur a ici en vue. Mais quoique ces recherches eussent démontré que les hydrates de gaz suivent en général la loi de Debray, de sorte que leur tension de dissociation était constante pour une température déterminée, l'étude approfondie en était encore à faire. Même la composition exacte de la plupart d'entre eux était inconnue.

Les travaux sur les hydrates de gaz furent exécutés et publiés de 1884—1886 [1]), d'abord ceux sur les hydrates de l'acide sulfureux, du chlore, du brome et de l'acide chlorhydrique, plus tard celui sur l'acide bromhydrique. Prenons comme exemple l'hydrate cristallisé $SO_2 . 7 H_2O$.

En premier lieu la tension de dissociation de l'hydrate se montra fixe, c. à d. indépendante de la quantité dissociée, mais s'élevant avec la température, ce qui fut constaté pour une série de températures entre 0° et 12°.1. Lorsque la température s'accroît, il y aura donc décomposition d'une partie de l'hydrate, afin de fournir le SO_2 nécessaire pour l'accroissement de la pression, car la „vapeur" de l'hydrate se compose presque en totalité de ce gaz. Il se formera en outre une solution de SO_2, saturée à la tension de l'hydrate, contenant toujours moins d'acide sulfureux que l'hydrate lui-même, mais dont la teneur en SO_2 augmente avec le température. Tant que l'hydrate cristallisé est présent, la quantité de cette solution n'a également aucune influence sur la tension.

---

[1]) Voir la liste des publications.

Digitized by Google

La tension de dissociation de l'hydrate cristallisé peut donc être représentée par une courbe dans le diagramme (p. t.). A 7°.1 elle est égale à une atmosphère, au-dessus de cette température l'hydrate ne peut plus exister dans un vase découvert. A 12°.1 la courbe semble se terminer brusquement, car aussi en vase clos l'hydrate fond et finit par disparaître complètement — et cela même, lorsqu'on introduit dans le tube tant de SO_2, qu'il en reste encore une partie à l'état liquide. Pourtant, ce n'est pas une fusion proprement dite, car la solution saturée contient à ce moment 11 H_2O au lieu de 7. Bakhuis Roozeboom en tire la conclusion — qui fut confirmée par l'expérience — qu' à cette température la tension de l'hydrate devint égale à la tension maximum du SO_2 liquide, saturé d'eau.

Mais la température de 12°.1 n'est pas le point critique absolu de décomposition. En soumettant les cristaux à une pression de plus en plus forte dans le tube de l'appareil Cailletet, il trouve que l'hydrate disparaît à une température de plus en plus élevée. C'est de nouveau une série de tensions fixes, une courbe dans le plan (p. t.). On trouve cependant que cette courbe n'est nullement la continuation de la précédente.

Parmi les systèmes, composés d'acide sulfureux et d'eau, il y en a donc — et c'est là le résultat le plus important — qui suivent la loi de Debray, c. à. d. dont la tension ne dépend que de la température, comme l'hydrate en présence de la solution, ou en présence de SO_2 liquide; il y en a d'autres qui ne la suivent pas, comme la solution seule, dont la tension dépend aussi de la quantité de la solution dans un volume déterminé. Dès qu'un des corps du système disparaît, pour faire place à un autre, il y a une discontinuité dans la courbe des tensions.

Mais cette fixité de la tension de dissociation, de quelles conditions dépend-elle?

Les corps solides pour lesquels la loi de Debray a été établie, et qui se séparent en un solide et un gaz, ou

Digitized by Google

bien en un liquide et un gaz, sont des combinaisons chimiques. Dans le cas, au contraire, où le corps solide est simplement un produit d'absorption ou de condensation (comme le charbon saturé d'ammoniaque), la tension n'est pas fixe. Le phénomène est-il donc peut-être lié à la présence d'une combinaison chimique?

C'est ce que Bakhuis Roozeboom examina plus tard, en déterminant les tensions de quelques corps liquides; d'une part les tensions d'un composé chimique, comme $NH_4Br . 3NH_3$, qui avait l'avantage de pouvoir être mesuré aussi à l'état solide, d'autre part d'une solution, comme celle du chlore dans l'oxychlorure de chrome CrO_2Cl_2. La tension fixe du liquide ne s'observa ni dans l'un, ni dans l'autre cas; mais seulement lorsqu'il s'était séparé un corps solide, lorsque, en général, le système était devenu hétérogène [1]).

Toutefois la signification réelle de ce phénomène ne se montra que par suite de nouvelles recherches sur les hydrates de gaz.

Une expérience de M. Le Châtelier sur la congélation de l'eau en présence de l'hydrate de chlore avait porté Bakhuis Roozeboom à poursuivre ses recherches sur le système (SO_2, eau) au-dessous de 0°. Pour ce système l'ensemble des équilibres possibles est indiqué dans la figure (p. t.) ci-jointe (fig. 1). Les points des courbes y indiquent les tensions fixes, ceux en dehors des courbes, les tensions variables. Il y a sept courbes, pour les systèmes suivants:

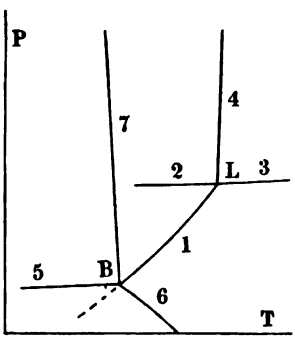


Fig. 1.

courbe 1. l'hydrate solide SO_2, $7H_2O$, la solution saturée et le gaz (humide);

[1]) Comp. Die heterogenen Gleichgewichte, etc. II, p. 54, 55 (Note pendant la correction).

Digitized by Google

courbe 2. l'hydrate, SO_2 liquide (saturé d'eau) et SO_2 gazeux;
courbe 3. (à peu près le prolongement de II) la solution, SO_2 liquide, SO_2 gazeux;
courbe 4. l'hydrate, la solution, SO_2 liquide (sous pression);
courbe 5. l'hydrate, la glace, SO_2 gazeux;
courbe 6. la glace, la solution, SO_2 gazeux;
courbe 7. l'hydrate, la glace, la solution (sous pression).

Dans les points B et L (nommés plus tard points quadruples) sont donc présents:
en B: l'hydrate, la glace, la solution et SO_2 gazeux;
en L: l'hydrate, la solution, SO_2 liquide et SO_2 gazeux.

L est le „point de décomposition en vase clos," où, sous la pression du gaz, l'hydrate se décompose toujours, même en présence d'acide sulfureux liquide.

Nous avons déjà remarqué cependant, que la solution n'a pas encore atteint en L la composition de l'hydrate, elle est plus riche en eau. Le même cas se présente dans les autres hydrates examinés, à l'exception de celui de l'acide chlorhydrique. Là, il y avait un point de fusion F réel, mais si rapproché du point L, où le gaz liquéfié se sépare, que la direction de la courbe entre F et L était restée incertaine. Heureusement l'hydrate de l'acide bromhydrique a comblé cette lacune; Bakhuis Roozeboom en fit une étude approfondie, qui par ses péripéties est un des plus remarquables épisodes de sa vie scientifique.

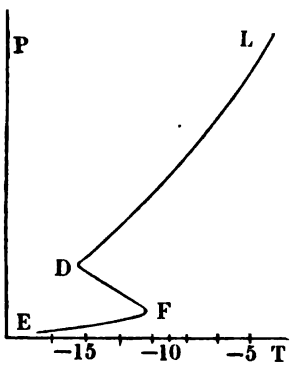


Fig. 2.

Vers la fin de 1884 il montra que la courbe de dissociation de l'hydrate $HBr.2H_2O$ (+ solution + gaz) semble avoir une forme singulière, comme celle de la fig. 2. Au delà du point F la ligne se recourbe jusqu'en D, pour reprendre alors sa direction

Digitized by Google

primitive. Pour les températures situées entre F et D deux solutions de tension différente peuvent être en équilibre avec l'hydrate à la même température. Plus tard il démontra que la composition de ces deux solutions est différente aussi, que l'une d'entre elles contient moins d'eau, l'autre plus d'eau que l'hydrate.

Or, quoiqu'un tel phénomène fût alors tout à fait nouveau, on peut le trouver naturel. Mais que signifie alors la seconde courbure en D? D'abord Bakhuis Roozeboom songea à un autre hydrate contenant plus de HBr, et ayant par conséquent une tension plus élevée. Mais l'expérience sembla démontrer que $HBr . 2 H_2O$ n'absorbe point d'acide bromhydrique.

En décembre 1884 un exposé de ces recherches fut présenté à l'Académie royale des Sciences d'Amsterdam. Deux mois plus tard M. v. d. Waals, frappé des „résultats surprenants" de Bakhuis Roozeboom, publia une étude [1]) intitulée „Influence de la température sur la richesse en gaz d'une solution, et sur l'équilibre entre les solutions gazeuses et les hydrates solides." Se basant sur la seconde loi de la thermodynamique, il en déduisit la forme générale des courbes de l'équilibre, comme il se présente ici. Pourtant de nouvelles expériences mirent au jour que la partie D L ne satisfaisait pas aux conditions, auxquelles elle aurait dû satisfaire, selon les considérations de M. van der Waals, si elle appartenait à l'hydrate $HBr . 2H_2O$. La courbure en D restait donc inexpliquée.

D'autres recherches ayant occupé Bakhuis Roozeboom pendant l'année 1885, il ne revint à l'acide bromhydrique qu'en 1886. Comme le raconte M. van Bemmelen, au commencement de cette année une séance mémorable eut lieu à Leide, à laquelle MM. van Bemmelen, Lorentz et Kamerlingh Onnes assistèrent. M. van der Waals y développa plus amplement ses vues, fixa l'attention sur les recherches théoriques de Gibbs et leur rapport avec les recherches de

[1]) Séance de l'Académie du 28 Février 1885, ce Recueil 4, 135 (1885).

Digitized by Google

Bakhuis Roozeboom, puis il émit son opinion arrêtée que le partie DL de la courbe ne pouvait avoir d'autre cause que l'apparition d'un nouvel hydrate.

Enfin des expériences assez difficiles à réaliser mirent l'existence de cet hydrate hors de doute. La tension de dissociation sur la partie DL varie de 2,5 à 10 atmosphères, de sorte qu'il était nécessaire de préparer et d'analyser les cristaux sous cette pression. A cet effet M. Kamerlingh Onnes construisit une armature, permettant d'ouvrir et de fermer un robinet en verre, même lorsque la pression dans l'appareil s'élevait à 10 atmosphères.

Il résulta des expériences, que la composition du nouvel hydrate était $HBr.H_2O$, que la transformation de $HBr.2H_2O$, même en contact avec l'acide bromhydrique liquide, ne progresse que fort lentement au-dessous de —15°.5 (point D), mais qu'entre —15°.5 et —11°.3 (point D et point F) la réaction s'accomplit. Entre D et F la solution qui existe auprès des cristaux de $HBr.2H_2O$ est plus riche en HBr que ceux-ci. Quand on les porte dans une atmosphère d'acide bromhydrique, dont on tâche d'élever la pression au-dessus de la tension de dissociation du nouvel hydrate, tandis que la température est maintenue constante, les cristaux entrent en fusion. Mais alors on constate qu'un accroissement de la pression fait apparaître de nouveau des cristaux, ressemblant beaucoup à ceux qui ont disparus, mais exerçant la pression plus grande qu'on lit sur la courbe DL.

En 1876 et 1878 J. W. Gibbs de New-Haven publia dans les „Transactions of the Connecticut Academy" une étude théorique sur „l'équilibre des substances hétérogènes." Tant par le nombre restreint des lecteurs de ce périodique, que par le langage algébrique fort abstrait de cette étude, elle fut très peu remarquée. „Il semble parfois qu'en publiant ses travaux, Gibbs eût été possédé du désir de les voir passer inaperçus", dit M. Duhem dans un mémoire intéressant [1])

[1]) Bulletin des Sc. mathématiques (2) 31 (Avril 1907).

Digitized by Google

sur le travail de Gibbs; „s'il en était ainsi, il fut bien souvent servi à soubait; bien souvent, ses idées demeurèrent ignorées de ceux-là même qui auraient eu le plus grand intérêt à les connaître". Ce ne furent en réalité que quelques physiciens éminents, comme von Helmholtz, M. van der Waals, qui en prirent connaissance. Quant aux chimistes: „Lorsqu'un scribe, au moyen-âge, rencontrait en un manuscrit un assemblage de caractères dont il n'avait pas la clef, il mettait, en sa naïve copie: Graecum est, non legitur. Lorsqu'il aperçoit, au livre de Gibbs, cette foule de symboles abstraits dont aucune traduction ne lui est donnée en la langue qu'il a coutume de parler, le chimiste est tenté de dire: Algebraïcum est, non legitur" (Duhem).

Nous avons déjà vu, comme M. van der Waals fit connaître à Bakhuis Roozeboom ce qu'on appelle maintenant la règle des phases, et comme M. van der Waals déduisit la forme générale de la courbe d'équilibre pour un système de deux corps en trois phases: solide, liquide et gazeuse.

D'après les indications de M. van der Waals, il démontre que cette courbe doit se présenter comme dans la figure ci-jointe (fig. 3) et que la courbe D F E (fig. 2) pour HBr . 2 H_2O est en concordance parfaite avec elle et avec la théorie. Dans ce but il détermina toutes les constantes nécessaires.

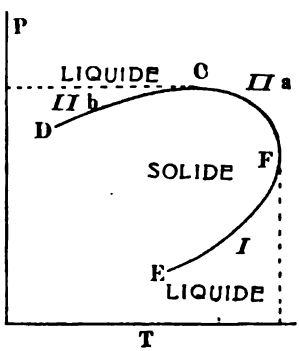


Fig. 3.

En comparant les deux courbes on voit aisément que les points F correspondent; il y a là une tangente verticale. Bakhuis Roozeboom appelle E F (fig. 3) première branche, F C jusqu'au point C où la tangente est horizontale deuxième branche (plus tard II *a*), C D troisième branche (plus tard II *b*). Le

Digitized by Google

point C n'a pas été trouvé chez l'acide bromhydrique, parce qu'entre F et C $HBr.H_2O$ fait son apparition. Sur la courbe E F D (fig. 2) coexistent donc trois phases: $HBr.2H_2O$, solution et gaz; sur la ligne D L également trois phases: $HBr.H_2O$, solution et gaz. Au point d'intersection D quatre phases sont en équilibre. Elles s'appelleront désormais lignes triples et point quadruple.

D'autre part il dépouille les idées de Gibbs de ce qu'elles ont de trop concis et de trop abstrait. Il les présente sous une forme qui, sans qu'elles aient perdu leur généralité, les rend plus propres à être employées dans une science expérimentale comme la chimie, qui en a fait un des fondements les plus solides de la Dynamique Chimique.

Une nouvelle classification des différents cas d'équilibre chimique en résulte (1887), basée tant sur l'analogie avec les changements de l'état d'aggrégation: la volatilisation, la vaporisation, la fusion, que sur le degré d'hétérogénéité. Aux cas simples de dissociation que Sainte-Claire Deville avait comparés à la vaporisation, M. van 't Hoff avait opposé la transformation des „systèmes condensés", qu'il compara à la fusion. Ce fut pour Bakhuis Roozeboom la raison de faire en premier lieu la distinction susdite, quoiqu'il démontrât clairement qu'il n'y a aucune différence essentielle entre les deux cas. Depuis lors le second principe de classification l'a emporté sur le premier.

Autrefois on distinguait — la distinction semble originaire de M. Lemoine — entre l'équilibre homogène et l'équilibre hétérogène. Les caractères de l'équilibre homogène ne changent pas en principe, lorsque le nombre des corps qui y prennent part varie; ceux de l'équilibre hétérogène au contraire deviennent autres, si pour un système de n corps indépendants le nombre des phases, c. à. d. de „complexes hétérogènes dans lesquels entrent un ou plusieurs corps du système, soit à l'état de combinaison définie, soit en proportions variables", augmente ou dimi-

Digitized by Google

nue. Bakhuis Roozeboom parle du degré d'hétérogénéité, et nomme l'état dans lequel il y a $n + 1$ phases de n corps: équilibre hétérogène complet, tandis que les autres (n phases ou moins) sont incomplets. De la sorte l'équilibre homogène ne devient qu'un cas particulier de l'équilibre hétérogène, ou, pour mieux dire, de l'équilibre en général — celui où le nombre des phases se restreint à une.

Plus tard M. Bancroft a proposé les termes: invariant, monovariant, bivariant, etc., qui expriment la même idée d'une manière plus heureuse. Bakhuis Roozeboom les a adoptés aussi dans son livre, dont les mémoires de 1887 sont pour ainsi dire les précurseurs.

II.

Dès lors son programme de travail se dessine. Sa charge de préparateur l'a rendu attentif à bien des cas de transformation ou d'équilibre chimiques, qui méritent d'être examinés au point de vue nouveau. La littérature chimique, dans laquelle il est très versé, lui en fournira d'autres. D'abord seul, bientôt avec ses élèves, il en fera l'étude. Nous tâcherons de les rappeler succinctement.

Les sels doubles. L'équilibre d'un sel double avec ses composés est de ceux que M. van 't Hoff avait appelé: équilibre des systèmes condensés. Selon M. van 't Hoff les réactions inverses, qui peuvent se produire dans un tel système, p. ex. la combinaison des sels simples et la décomposition du sel double, ont une limite commune, le point de transition; de telle sorte qu'au-dessus de cette température l'une des réactions seule, au dessous l'autre est possible. M. M. van 't Hoff et van Deventer ont examiné à cet égard plusieurs sels doubles: l'astrakanite $Na_2SO_4 . MgSO_4 . 4 H_2O$, le racémate de sodium et d'ammo-

Digitized by Google

nium $Na(NH_4).C_4H_4O_6.4H_2O$ et l'acétate de cuivre et de calcium $Ca(C_2H_3O_2)_2.Cu(C_2H_3O_2)_2.8H_2O$.

Pour l'astrakanite p. ex. le point de transition est situé à 21°.5, et la réaction qui s'y passe est:

$$Na_2SO_4 . MgSO_4 . 4H_2O + 13H_2O \rightleftarrows Na_2SO_4 . 10H_2O + MgSO_4 . 7H_2O.$$

L'astrakanite n'existe donc qu'au-dessus de 21°.5, tandis qu'au-dessous de cette température le mélange des sels simples est le seul possible.

Dans la nomenclature de Bakhuis Roozeboom le point de transition est ici un point quintuple, c. à d. où 5 phases coexistent, et où 5 lignes quadruples se réunissent. Les systèmes condensés ne diffèrent des autres que parce que la phase: gaz n'y joue qu'un rôle secondaire, de sorte que la température, à laquelle les quatre autres phases sont en équilibre, ne varie que fort peu avec la pression.

En outre le point quintuple ne peut s'appeler légitimement un point de transition pour la seule phase: astrakanite. Car la solution qui existe auprès de celui-ci, ne contient pas au point quintuple 1 Na_2SO_4 sur 1 $MgSO_4$ comme l'astrakanite lui-même; la solution doit donc prendre part à la transformation. Bakhuis Roozeboom donne un tracé graphique pour élucider cette question; elle s'explique cependant mieux d'une manière introduite par M. Schreinemakers dans ses études sur le système (PbI_2, KI, H_2O) et adoptée aussi par M. van 't Hoff [1]).

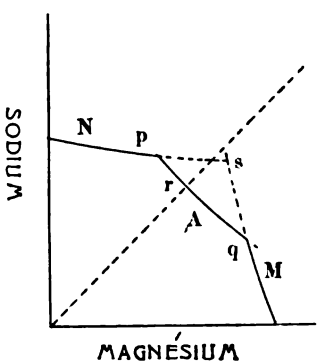


Fig. 4.

La composition des solutions de Na_2SO_4 et $MgSO_4$ (en molécules sur 100 mol. d'eau) est

[1]) Vorlesungen über Bildung und Spaltung von Doppelsalzen. Leipzig 1897.

Digitized by Google

représentée dans la fig. 4, pour une température déterminée, par ex. 30°. N indique les solutions en équilibre avec $Na_2SO_4 . 10 H_2O$, M avec $MgSO_4 . 7 H_2O$, A avec l'astrakanite. On verra aisément que celui-ci peut être en équilibre avec une série de solutions, situées entre p et q; et aussi avec la solution r, qui contient 1 Na_2SO_4 sur 1 $MgSO_4$, et se comporte ainsi comme véritable solution de l'astrakanite. Les parties ps et qs sont instables; la solution coexistant en même temps avec les deux sels simples l'est donc aussi.

Un abaissement de la température provoque d'abord un rapprochement des points p et r; à 25° ils coïncident. Par un nouvel abaissement l'astrakanite ne pourra donc plus exister auprès de sa „solution vraie", mais seulement auprès d'une solution contenant plus de $MgSO_4$ que lui. A 21°.5 le point s passe par la ligne p q (qui ne change que très peu avec la température), de sorte qu'au dessous de 21°.5 le mélange des deux sels simples est plus stable que l'astrakanite.

Bakhuis Roozeboom appuie son interprétation des phénomènes par une série d'analyses, qui sont en accord parfait avec ses vues théoriques, et qui portent un témoignage éclatant en faveur de la règle des phases, comme moyen de débrouiller et de faire connaître en détail les cas compliqués d'équilibre chimique.

Les sels simples. Pour le système (sel, eau), et en général pour un corps solide en contact avec sa solution, la règle des phases exige que:

1°. chaque phase solide (forme allotropique, hydrate) ait une solubilité distincte, qui ne dépend que de la température (sous pression constante);

2. la transformation d'un hydrate dans un autre se passe à une température déterminée. Les deux hydrates et la solution ne peuvent donc coexister qu'à cette seule température (sous pression constante), et la courbe de solubilité y présente un changement brusque de direction.

Digitized by Google

Quelques savants qui s'étaient plus spécialement occupés des solutions: GAY LUSSAC, LOEWEL, DE COPPET, MULDER, avaient déjà entrevu ces propriétés, principalement la première (déduite aussi par M. OSTWALD et M. VAN 'T HOFF de la loi de GULDBERG et WAAGE), mais d'autres observations semblaient la contredire.

La solubilité du sel de GLAUBER par exemple, croissant jusqu'à 33° et diminuant ensuite jusqu'au point d'ébullition de la solution concentrée et même au-delà, fut considérée — il y a peu de temps encore — comme un effet simultané de l'augmentation de la solubilité avec la température, et de la dissociation graduelle des hydrates dissous, quoique les expériences de LOEWEL eussent démontré qu'il y a un changement brusque de solubilité à 33°.

Pour que l'examen de la solubilité pût prendre un nouvel essor, il était donc de la dernière urgence de prouver que la règle des phases pût y être prise comme guide. A cet effet BAKHUIS ROOZEBOOM attendit les meilleurs résultats de l'examen minutieux d'un sel simple — il choisit le chlorure de calcium — dans sa conduite envers l'eau. Inutile de dire qu'il ne s'est pas trompé; mais il a prouvé, en outre, qu'un tel examen est le meilleur moyen pour découvrir toutes les combinaisons possibles entre le sel et le dissolvant, ou, en général, entre deux corps quelconques.

Comme pour les hydrates de gaz, il détermina la composition des solutions (les courbes (x . t)) et les tensions (les courbes (p . t)); puis il examina si les données obtenues suffisent à la formule de M. VAN DER WAALS.

Le chlorure de calcium lui fournit cinq hydrates, savoir: $CaCl_2 . 6H_2O$, $CaCl_2 . 4H_2O(\alpha)$, $CaCl_2 . 4H_2O(\beta)$, $CaCl_2 . 2H_2O$ et $CaCl_2 . H_2O$;

quand on y joint le sel anhydre et la glace, il y a donc 7 phases solides possibles. La glace ne coexiste qu'avec des solutions plus riches en sel, le sel anhydre coexiste

Digitized by Google

seulement avec des solutions plus riches en eau, tandis que les hydrates peuvent exister auprès de solutions, tant plus riches en sel, qu'en eau. Pour la plupart d'entre eux — celui à $6H_2O$ seulement excepté — on ne rencontre cependant que les dernières. C'est parce qu'en chauffant l'hydrate dans sa solution saturée on obtient un hydrate inférieur (moins riche en eau), avant que la solution ait la même composition que l'hydrate supérieur, avant que celui-ci ait atteint son point de fusion. L'apparition d'un nouvel hydrate provoque un changement brusque dans la direction de la courbe (x, t); ou, pour mieux dire, il y a là deux courbes distinctes de solubilité qui se coupent, quoiqu'elles puissent être prolongées au-delà de leur point d'intersection et représentent alors des états instables. Le point d'intersection est un point quadruple.

En assimilant ces points quadruples à ceux des hydrates de gaz, on tiendra compte de la différence de volatilité, on comparera donc par exemple HBr dans le système (HBr, H_2O) à H_2O dans le système ($CaCl_2$, H_2O). Alors il sera clair que chez les sels hydratés les parties IIb et IIa de la courbe générale (p, t) (fig. 2) s'observent bien plus fréquemment que la partie I, contrairement à ce qu'on trouve chez les hydrates de gaz. Car, dans le premier cas ce sont les solutions saturées moins riches en sel que le corps solide, et dans le second les solutions saturées moins riches en gaz, qu'on obtient ordinairement.

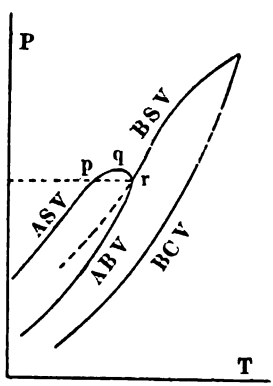


Fig. 5.

Outre les deux courbes (p, t) A S V (hydrate supérieur = plus riche en eau A, solution, vapeur) (fig. 5) et B S V (hydrate inférieur B, solution, vapeur), qui se coupent dans le point quadruple, et dont la première est située presque toujours au-dessus du prolongement de la deuxième, il y en a

Digitized by Google

encore deux autres. L'une d'elles A B V représente la tension d'équilibre pour les deux hydrates avec la vapeur seulement. D'autres hydrates C, D etc., encore moins riches en eau, fourniront des courbes B C V, puis C D V, etc., qui sont situées au-dessous de A B V. De telle sorte s'explique la conduite au premier abord contradictoire des sels hydratés; savoir que l'hydrate supérieur au sein de sa solution ne se transforme en hydrate inférieur que par une élévation de la température, tandis qu'il peut être privé d'eau, en passant par tous les hydrates intermédiaires, même à la température ordinaire, par la dessication (expériences de M. Müller—Erzbach). D'autres observations pleines d'intérêt concernent la forme générale de la courbe de solubilité.

Cristaux mixtes. Les cristaux mixtes, qui se dépo sent principalement dans les solutions contenant des corps isomorphes, sont-ils des mélanges plus ou moins intimes, mais en toutes proportions; ou y a-t-il quelques-unes de ces proportions, et notamment celles en rapport moléculaire simple, qui se forment de préférence? Donnent-ils des solutions saturées, comme un mélange de deux sels simples, ou des solutions dont la composition varie continuellement avec celle des cristaux mixtes eux-mêmes? La composition de la solution ne dépend-elle peut-être que de circonstances accidentelles, comme la vitesse de formation des cristaux?

On peut dire que, malgré un bon nombre de recherches expérimentales, les opinions sur toutes ces questions étaient encore divisées, sauf peut-être sur la première. Car, quoique même en ce moment, elle ne soit pas encore tout à fait résolue, elle était alors déjà beaucoup avancée vers sa solution par les beaux travaux de Retgers.

Bakhuis Roozeboom attribue encore cette division des opinions à l'absence d'un principe conducteur théorique, et il indique comment la règle des phases peut comble-cette lacune. Il propose la thèse suivante qui, malgré sa

Digitized by Google

simplicité apparente, s'est montrée de la plus haute importance: le cristal mixte doit être regardé comme une seule phase.

Cela veut dire que, pour un système de trois corps (sel A, sel B, eau), la composition de la solution saturée contenant à la fois A et B est aussi peu déterminée que celle d'un sel double. Elle varie à température constante avec la masse relative des deux sels ou, en d'autres termes, avec la composition des cristaux mixtes; et elle ne devient fixe que lorsqu'il se forme encore une autre phase: sel double ou cristal mixte différent. Toutefois l'étude des équilibres présentera ici peut-être quelques difficultés, parce qu'il s'agira d'une transformation de corps solides, transformation qui progresse, en général, fort lentement, et donne souvent lieu à des phénomènes de retard.

Reste à considérer le rapport entre la composition de la solution et des cristaux mixtes, question que Bakhuis Roozeboom traite aussi avec une extrême sagacité. Il examine d'abord les conséquences qu'on peut tirer de l'analogie, signalée par M. van 't Hoff, entre les solutions et les cristaux mixtes intitulés: solutions solides; et il démontre qu'on ne peut y fonder la solution du problème. Il trouve celle-ci en se servant de deux hypothèses; il admet d'abord qu'il y a une série continue de cristaux mixtes, en partant du sel A pur et en aboutissant au sel B pur, et ensuite que les deux sels exercent dans la solution commune une pression osmotique (van 't Hoff), variable aussi avec la composition, mais variable suivant les mêmes lois que M. Konowalow a trouvées pour la tension ou le point d'ébullition d'un mélange de deux liquides.

Les conclusions qu'il en tire ont été pleinement confirmées tant par ses propres recherches, que par celles des autres.

Système de trois corps. Dans les pages précédentes on

Digitized by Google

a vu, que la règle des phases est capable d'éclaircir ou de résoudre les questions controversées touchant l'équilibre chimique, mais sur un terrain plus ou moins connu. Peut-elle être prise aussi comme guide dans l'exploration d'un terrain nouveau?

Les sels doubles et les cristaux mixtes sont des cas particuliers d'un système de trois corps. Peut-on établir les conditions d'équilibre pour un tel système pris en général, c. à d. lorsque la concentration des corps constituants est variable dans des limites beaucoup plus étendues qu'il n'était possible dans ces cas spéciaux?

Bakhuis Roozeboom étudia cette question, en collaboration avec M. Schreinemakers, dans le cours de l'année 1892. Ils étudièrent le problème tant du côté théorique, que du côté pratique.

Dans son travail théorique Bakhuis Roozeboom se servit encore de la seconde loi de la thermodynamique, mais sous une forme spéciale proposée par Gibbs. C'est le potentiel thermodynamique, la fonction ζ dépendant des paramètres du système, dont les variations permettent de définir l'équilibre chimique. Et quoique dans le plupart des cas la valeur de ζ ne soit que très approximativement connue, il est possible d'en tirer des conclusions sur l'équilibre; notamment en faisant usage d'une méthode graphique que Gibbs avait aussi indiquée. Par une coïncidence heureuse, quelques mois plus tôt, M. van Rijn van Alkemade dans un mémoire très soigné avait fixé de nouveau l'attention sur cette manière d'opérer, et l'avait appliquée à un bon nombre d'équilibres chimiques. Bakhuis Roozeboom le suivit dans cette voie. Il en résulta un aperçu complet sur les cas possibles de l'équilibre entre la phase liquide et les phases solides: les corps composants du système, puis leurs combinaisons tant binaires, que ternaires.

D'autre part les deux savants entreprirent l'étude expérimentale du système ($FeCl_3$, HCl, H_2O). Le déchiffrement des différents cas d'équilibre, auquel pas moins que

Digitized by Google

huit phases solides prennent part, exigea un travail long et laborieux, entre autres presque 200 analyses de solutions saturées. Couronné d'un succès complet, ce travail fut mené à fin en 1894.

L'équilibre des phases binaires se présente ainsi: (fig. 6). Mesurons sur les axes Ox et Oy respectivement la concentration du $FeCl_3$ et de l'acide chlorhydrique, exprimée en molécules sur 100 mol. d'eau. Alors le point a indiquera la composition d'un des corps binaires, d'un des hydrates du chlorure ferrique pris à son point de fusion; les points b et d les solutions aqueuses (l'une plus riche, l'autre moins riche en $FeCl_3$) coexistant avec le même hydrate à une température plus basse; et la courbe b c d l'isotherme des solutions saturées pour cet hydrate, et cette température, mais en présence d'acide chlorhydrique. Afin d'élucider les propriétés de ces solutions, M. Schreinemakers développa une méthode graphique très ingénieuse.

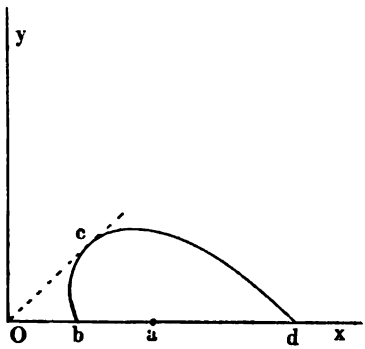


Fig. 6.

De même les isothermes de l'équilibre entre la solution commune et les phases ternaires solides sont des courbes fermées, enveloppant le point qui exprime la composition de la phase ternaire.

Portés tous ensemble sur un axe des températures, ces isothermes donneront une surface voûtée ou conique, représentant les solutions qui coexistent avec les phases binaire ou ternaire solides. Le bout de la voûte ou le sommet du cône indiqueront les points de fusion pour ces phases.

Digitized by Google

III.

En 1896 Bakhuis Roozeboom succéda à M. van 't Hoff à l'Université d'Amsterdam. Désormais il n'aura plus le temps de faire lui-même des recherches expérimentales, mais il prendra une part très active à celles de ses élèves. On n'a qu'à parcourir, pour s'en convaincre, le nombre considérable de thèses pour le doctorat, dont plusieurs très intéressantes, sorties de son laboratoire. Ses publications en sont une autre preuve, car elles sont presque toutes en rapport intime avec les travaux de ses élèves; de sorte qu'il est même souvent difficile de décider qui des deux, le maître ou le disciple, est l'auteur intellectuel d'une idée ou d'une amélioration dans les appareils.

Je ne rangerai donc plus les écrits de Bakhuis Roozeboom d'après leur date. Il vaut mieux donner un court exposé des principales questions qui y sont traitées, et de la manière dont elles se rattachent à ses recherches antérieures.

Commençons par la représentation graphique des phénomènes d'équilibre.

Dans les hydrates de gaz et les sels hydratés, étudiés d'abord, la composition de la vapeur est constante ou à peu près; comme variables on n'aura donc qu'à considérer la pression p, la température t et la composition de la phase liquide, exprimée par x. Les diagrammes (p, t) et (x, t), qu'on peut réunir en une figure (p, x, t) à trois dimensions, suffiront à tous les besoins.

Quand toutefois la composition de la vapeur ou de la phase solide est variable — comme dans les systèmes de deux corps, dont la volatilité est peu différente, ou dans lesquels il entre des cristaux mixtes — on modifiera la méthode.

Pour représenter par exemple les phases liquide et vapeur coexistantes d'un mélange homogène de deux corps A et B, à température déterminée (fig. 7), l'on choisira comme abscisse la composition x, exprimée en molécules pour 100

Digitized by Google

du mélange, et comme ordonnée la pression p (ou bien à pression déterminée, la température t). Les points m et n peuvent alors indiquer les compositions de phases ayant la même pression, ou en d'autres termes „coexistantes"; et par conséquent les courbes A m B et A n B, aboutissant aux pressions des corps simples A et B, indiquent les équilibres possibles pour la température susdite. Lorsqu'on ajoute donc un troisième axe, celui des températures, perpendiculaire au plan (p, x), on obtiendra l'ensemble des équilibres pour le système bivariant, représenté par deux surfaces.

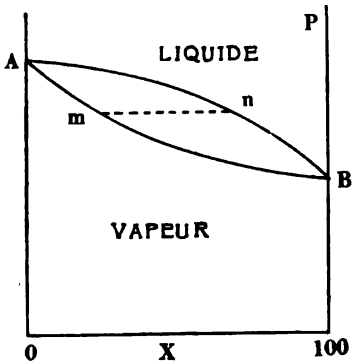


Fig. 7.

De même l'équilibre monovariant (3 phases) sera représenté par trois lignes, l'équilibre nonvariant par quatre points. Un cas simple est celui ou, seuls, les corps constituants A et B à l'état solide figurent comme autres phases. Trois phases coexistantes — donc égales en température et en pression, mais de composition différente — seront toujours indiquées par trois points, situés sur une droite, parallèle à l'axe des x; l'ensemble de l'équilibre pour un système monovariant par trois lignes, situées sur une nappe cylindrique, dont la ligne descriptive est également parallèle à l'axe des x. Dès lors, les projections sur le plan (p. t) des trois lignes susdites coïncideront.

La construction détaillée de cette figure a été élaborée par Bakhuis Roozeboom en 1902; il l'a fait modeler, puis photographier. Elle se trouve aussi dans son livre sur les équilibres hétérogènes. Pour les cas plus compliqués, M. Smits a dessiné plus tard les figures.

Quant aux systèmes, formés de trois corps ou plus, il est manifeste que la représentation simultanée de toutes

Digitized by Google

ces variables devient très difficile; heureusement dans la majorité des cas la figure (x. t) suffit. Deux mémoires très intéressants de 1893 et 1894 traitent à fond cette question.

Dans un système formé de trois corps, par exemple A, B et H_2O, l'on peut, ainsi que nous l'avons déjà fait fig. 4 et 6, choisir comme axes rectangulaires le nombre des molécules A et B sur 100 molécules d'eau. Il vaut mieux pourtant exprimer la concentration de A et B en molécules pour cent du mélange $(A + B + H_2O)$. Alors chaque système trouvera sa place dans un triangle rectangle isocèle, dont les sommets indiqueront les corps purs. Une modification de cette méthode, que Gibbs avait déjà proposée, remplace le triangle rectangle par un triangle équilatéral. A température constante le système monovariant sera indiqué, dans l'un ou l'autre de ces triangles, par un point; le système bivariant par une ligne, etc.

En plaçant les triangles qu'on construira pour les différentes températures à la file les uns des autres, on obtiendra un prisme triangulaire, dont l'arête sera l'axe des températures. Les points des systèmes monovariants réunis formeront une ligne quadruple, les courbes des systèmes bivariants un plan triple, etc.

Depuis lors, cette méthode a été d'un usage fréquent.

Le développement de la représentation graphique des phénomènes a eu une influence incontestable, tant sur la facilité avec laquelle la règle des phases est maniée, que sur la variété de ses applications.

Bakhuis Roozeboom dit à cet égard (1906): „D'abord, en appliquant la règle des phases, on s'occupa en particulier de la question si deux ou plusieurs corps forment à l'état solide des combinaisons ou des cristaux mixtes, ou bien s'ils continuent d'exister l'un auprès de l'autre, sans changement; plus tard on a commencé à tirer de la forme des lignes de fusion (et d'évaporation) des conclusions sur la

Digitized by Google

nature des mélanges solides ou liquides, et sur l'existence de combinaisons chimiques dans ces mélanges."

Voyons p. ex. les systèmes formés de deux halogènes, étudiés par ses élèves; Cl et I par moi [1]), Br et I par M. van Meerum Terwogt [2]), Cl et Br par Mlle Karsten [3]). Cl en I ne se combinent à l'état solide qu'en deux proportions, ce qui fut prouvé par un examen systématique des équilibres monovariants. Mais cette méthode ne nous dit rien de ce qui se passe dans le mélange liquide homogène.

J'ai alors tâché de prouver par quelques analyses de liquides et vapeurs coexistants, que des deux composés ICl seul subsiste à l'état liquide et gazeux, probablement assez peu dissocié. Dans le même but M. van Meerum Terwogt et Mlle Karsten (et encore avant eux M. Aten [4]) pour le système S + Cl) ont fait usage d'une méthode plus générale et plus élégante, qui consiste dans la détermination des points d'ébullition et de la composition de la phase „vapeur" pour une série de mélanges liquides. Le tracé graphique des résultats, construit comme celui de la fig. 7, mais en prenant comme ordonnée *t*, se composera alors de deux courbes, nommées par Bakhuis Roozeboom lignes d'ébullition. Ces lignes peuvent être disposées comme celles de la fig. 7, lorsqu'il n'y a pas de combinaison chimique; tandis que dans le cas contraire elles auront une courbure plus ou moins prononcée, et même un point de contact, dont l'abscisse x indiquera la formule du composé chimique.

Pour l'équilibre entre mélanges liquides et solides on agira de même.

De cette manière il fut constaté que Br et I ne forment qu'une combinaison peu stable BrI, donnant des

---

[1]) Thèse 11 juillet 1888, ce Recueil 7, 152 (1888).

[2]) Thèse 22 novembre 1904, Zeitschr. f. anorg. Ch. 47, 203 (1905).

[3]) Thèse (à Zurich) 1906, Zeitschr. f. anorg. Ch. 53, 365 (1907).

[4]) Thèse 17 mars 1904; Zeitschr. f. physik. Ch. 54, 55 (1905).

Digitized by Google

cristaux mixtes avec les corps simples; tandis que Cl et Br ne forment qu'une série ininterrompue de cristaux mixtes, et ne se combinent point.

Revenons maintenant à la courbe générale de l'équilibre monovariant pour un composé binaire AB en trois phases: solide, liquide et vapeur, telle qu'elle est représentée dans les fig. 3 et 8. Bakhuis Roozeboom l'avait divisée en deux branches, qui s'unissent au point F, où la courbe a une tangente verticale. Le point F, c. à d. la température la plus élevée à laquelle le composé solide peut exister, ne coïncide pourtant pas tout à fait avec son point de fusion F_1, (en réalité celui-ci doit être situé un peu au-dessus ou au-dessous de F). Admettons que des constituants du composé AB le corps A soit le plus volatil; alors les deux branches se distinguent en ce que sur la première branche la phase liquide contient plus du constituant B, et sur la seconde plus du corps A. La seconde branche présente un maximum en C; c'est le point où la chaleur de transformation passe par zéro. Quand il y a une grande différence entre la volatilité des corps constituants, comme dans les systèmes examinés d'abord par Bakhuis Roozeboom, les deux branches se distinguent facilement (voir pag. 378), et la vapeur se compose presque en totalité du corps le plus volatil. Au contraire, quand les corps constituants A et B sont à peu près également volatils, la distinction entre les deux branches s'efface; et l'on peut trouver en général sur la courbe un point — le point G (fig. 8), situé au-dessous de F — où la vapeur a la même composition que le corps solide AB (point maximum de sublimation selon M. van der Waals).

Il est clair que pour les sels anhydres la seconde branche peut seulement exister, car ici les solutions plus riches en sel que le sel lui-même sont impossibles. De la courbe générale il ne reste alors que la partie D C F, dont la forme admet une conclusion remarquable.

Digitized by Google

Soit D C F (fig. 8; voir aussi p q r, fig. 5) la courbe d'équilibre pour un sel quelconque, par exemple le nitrate d'argent, dont F est par conséquent (à peu près) le point de fusion; et soit K I une isobare pour la pression d'une atmosphère. Alors K est le point d'ébullition (situé un peu au-dessus de 100°) d'une solution saturée de ce sel, de sorte qu'une ébullition prolongée aura pour effet de l'évaporer à sec. En continuant de chauffer, on suivra la ligne K I, tandis que le sel reste en contact avec la vapeur d'eau. Au point I, l'on entrera de nouveau dans la région des liquides, la solution se formera de nouveau, et il y aura un second équilibre entre la solution saturée et la vapeur, un second point d'ébullition de la solution saturée. Le point I est situé en général tout près du point de fusion; il a cela de curieux, que l'ébullition s'y présente, quand on passe la courbe dans la direction I K, donc en refroidissant. Une série d'expériences par MM. Cohen et Smits a tout à fait confirmé ces considérations de Bakhuis Roozeboom.

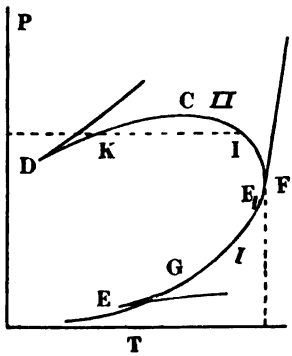


Fig. 8.

En 1889 la forme de la courbe générale a donné lieu à une discussion avec M. Le Châtelier. Celui-ci pensait que pour un sel hydraté les deux branches de la courbe (x. t) — et aussi de la courbe (p. t) — doivent se couper sous un angle, au lieu de former une ligne continue avec une tangente verticale, comme il résulte de la formule de M. van der Waals. Selon M. Le Châtelier il se produirait au point de jonction des deux branches un changement brusque de dissolvant, il y aurait par exemple sur la première branche une solution de $CaCl_2 . 6H_2O$ dans du $CaCl_2$ anhydre et sur la seconde dans de l'eau.

Digitized by Google

A l'occasion de mes recherches sur les chlorures d'iode le désir de connaître l'état moléculaire de ces composés m'avait conduit à faire des expériences cryoscopiques. Or, le fait curieux se présenta que les mélanges liquides d'iode et de ICl, tout en ayant indubitablement le même caractère que ceux des hydrates de gaz et de l'eau p. ex., se comportaient aussi comme des solutions d'iode dans le monochlorure liquide, lorsque la loi de RAOULT—VAN 'T HOFF y était appliquée. La ligne (x. t) devait donc avoir au point de fusion du monochlorure en même temps une tangente verticale et une discontinuité, comme s'il y avait un changement brusque de corps dissous. M. LORENTZ, à qui je m'adressai dans ce dilemme, était d'avis que les deux cas sont incompatibles et eut la bonté d'étayer son opinion par un exposé thermodynamique, dans lequel il prouva clairement que la loi de RAOULT—VAN 'T HOFF n'est valable que lorsque le dissolvant et le corps dissous sont des composés distincts ou — comme M. LORENTZ l'exprime — lorsque la solution peut être transformée en un mélange de deux gaz indépendants. Dans ce cas la ligne (x. t) n'est pas continue et n'a pas de tangente verticale. Pour expliquer mes résultats expérimentaux, M. LORENTZ émit pourtant l'hypothèse que l'indépendance de l'iode n'était atteinte qu'à une certaine concentration. La faible dissociation du ICl, devenue vraisemblable par d'autres observations, me sembla favorable à cette hypothèse. J'en ai tiré une conclusion sur la forme de la courbe (x. t) pour les corps dissociés, qui fut confirmée plus tard lors de l'étude des corps pseudobinaires.

Plus tard les recherches théoriques de M. VAN DER WAALS, de BAKHUIS ROOZEBOOM et de M. SMITS firent voir que la courbe générale (p. t) pour un composé binaire prend aussi des formes bien différentes selon l'état de dissociation du composé. En même temps cette courbe apparut dans une nouvelle lumière: on peut la regarder comme projection sur le plan (p, t) des trois courbes (p, t, x) pour l'équi-

Digitized by Google

libre monovariant (solide, liquide, vapeur), dans lequel le composé binaire A B — au lieu des corps constituants A et B (voir pag. 384) — figure comme phase solide.

Lorsque le composé A B n'est dissocié, ni à l'état liquide, ni à l'état de vapeur, la courbe peut se présenter „en bec recourbé", comme dans la fig. 9; les deux branches ont alors la même forme, et sont indépendantes l'une de l'autre.

Les composés légèrement dissociés donnent des courbes intermédiaires (fig. 10) entre celles des fig. 9 et 8. En admettant, qu'il y ait alors des mélanges liquides, distillant

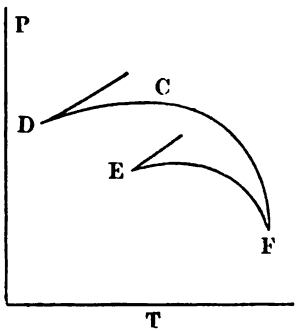


Fig. 9.

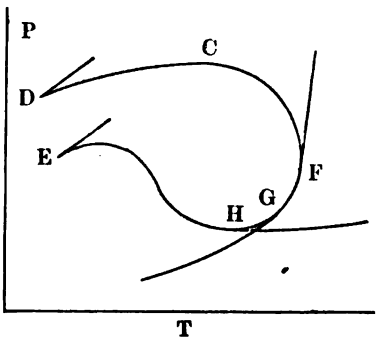


Fig. 10.

sans changement de composition et à pression minimum, ces courbes présentent trois points caractéristiques:

F point de fusion (phase solide = phase liquide),
G point maximum de sublimation (phase solide = phase vapeur),
H point de la courbe des mélanges liquides susdites (phase liquide = phase vapeur).

A chacun des trois points il y a une tangente indiquant les équilibres bivariants pour les phases qui ont dans ce point la même composition.

L'éthylate de chloral et le chlorhydrate d'aniline ont fourni à M. Leopold [1]) des exemples assez nets pour les

[1]) Thèse 26 Septembre 1906.

Digitized by Google

deux cas. Par des mesures difficiles mais très exactes il a réussi à établir la concordance parfaite entre la théorie et l'expérience.

La règle des phases comme telle ne s'occupe point de l'état interne des phases d'un système. C'est en même temps un avantage et une faiblesse. Un avantage, parce que dans le cas contraire l'application de cette règle serait très limitée, l'état interne étant dans la plupart des cas très incomplètement connu; une faiblesse, parce que la règle comme telle ne nous dit rien sur cet état interne.

Ainsi l'on accepte que l'acide acétique à l'état liquide est constitué de molécules simples et doubles, mais il n'en a pas moins un point de fusion bien défini: l'équilibre entre les phases solide et liquide est donc monovariant, comme si cette complication n'existait pas. De même pour un système de deux corps. Prenons un composé A B et ses constituants A et B, et admettons que le composé est à l'état liquide plus on moins dissocié; alors le système sera en réalité un système ternaire (formé de trois corps), parce qu'il y a trois espèces de molécules, mais il se comportera comme un système binaire. Bakhuis Roozeboom a développé — en collaboration avec M. Aten — les propriétés remarquables d'un tel système, qu'il appelle „pseudobinaire".

Quoique dans le fond ils soient régis par les mêmes lois, nous aurons à distinguer entre les systèmes dans lesquels l'équilibre s'établit immédiatement, et ceux dans lesquels la transformation est plus lente.

Pour les premiers l'état pseudobinaire ne se trahit que par un changement de forme, parfois très léger, des courbes d'équilibre — ce dont nous avons parlé déjà dans les pages précédentes (pag. 389). L'équilibre se déplace en général avec la température, mais l'état interne est bien défini pour chaque température. Presque complètement dissociés à l'état liquide — et à plus forte raison

Digitized by Google

à l'état de vapeur — sont p. ex. les hydrates de gaz, ICl_3; moins dissociés sont les sels hydratés, l'acide phtalique (van der Stadt), SCl_2, le chlorhydrate d'aniline; et peu dissociés ICl, l'acide succinique, S_2Cl_2, l'éthylate de chloral.

Une question épineuse et non encore résolue est celle concernant l'existence des hydrates dans la solution aqueuse. Lors de ses premières recherches Bakhuis Roozeboom, frappé par l'influence considérable qu'un changement de la phase solide a sur la solubilité d'un sel p. ex., tandis que la solution elle-même reste comme passive, était enclin à voir dans une telle solution un simple mélange de sel et d'eau. Toutefois il ne se prononça que sous toute réserve sur cette matière.

Plus tard il avança comme l'hypothèse la plus plausible, que „le sel forme avec l'eau des complexes, dont le nombre et la composition varient avec la concentration et la température". C'est à cette hypothèse que l'étude des systèmes pseudobinaires donna un nouveau soutien, car il en ressortit tant pour le sel anhydre que pour les hydrates inférieurs des courbes de solubilité, ayant la même forme que celle qu'il avait déduite à l'aide de considérations thermodynamiques.

D'autres phénomènes frappent l'attention, lorsque l'équilibre interne dans la phase liquide ou gazeuse ne s'établit pas si rapidement, en tous cas moins rapidement que l'équilibre des phases entre elles.

Un très bel exemple d'un système qui peut être observé tant comme binaire que comme pseudo-unaire est celui de l'acétaldéhyde + paraldéhyde, étudié par M. Hollmann [1]). Ici la transformation n'a lieu que sous l'influence d'un catalyseur, on peut donc à son gré examiner l'acétaldéhyde et le paraldéhyde, en équilibre à une température choisie, ou bien mélangés en quantités quelconques.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Ch. 43, 129 (1903).

Digitized by Google

Les systèmes pseudobinaires, dans lesquels la transformation n'est pas si facile à régler, ne sont pas tout aussi simples. Alors l'état du système pour une température peu élevée dépend aussi de la température, à laquelle on l'a porté auparavant, et de la durée de l'échauffement et du refroidissement; il y a lieu pour de „faux équilibres", selon l'expression de M. Duhem. On en trouvera des exemples dans les travaux sur les systèmes: anhydride succinique et anhydride phtalique + eau par M. van der Stadt [1]), sur les chlorures de soufre par M. Aten [2]) et sur les phénomènes de vaporisation anomale (principalement pour l'hydrate de choral) par M. van Rossem [3]); puis il y a encore la transformation des corps tautomériques, dont M. Bancroft et Bakhuis Roozeboom ont donné la théorie, et dont M. Schoevers [4]) a fait une étude expérimentale.

Un grand nombre de travaux, exécutés dans le laboratoire d'Amsterdam, s'occupe des cristaux mixtes.

Ce fut d'abord le travail de M. Mohr [5]) sur le „salmiac ferrugineux", exemple d'une catégorie de cristaux mixtes, appelés par Retgers „anomaux", et qui, malgré les recherches de M. Lehmann, de Retgers, de Bakhuis Roozeboom, de Schroeder v. d. Kolk et de M. Mohr, reste encore un „puzzle". La question principale était de savoir quelle substance pourrait former ces mélanges avec le salmiac. Selon M. Mohr ce serait un sel double hydraté, mais il cite lui-même plusieurs objections sur cette manière de voir. Du reste, on ne s'est plus occupé des questions de miscibilité dans le laboratoire de Bakhuis Roozeboom, on s'est contenté du fait de la mixtion. De même on s'est servi indifféremment des expressions: cristaux mixtes,

---

[1]) Thèse 21 juin 1901; Zeitschr. f. physik. Ch. **41**, 353 (1902).

c.

[3]) Thèse 1 décembre 1905; Zeitschr. f. physik. Ch. **62**, 257 (1908).

[4]) Thèse 17 janvier 1907.

[5]) Thèse 8 juillet 1897; Zeitschr. f. physik. Ch. **27**, 193 (1898).

Digitized by Google

mélanges ou solutions solides — exemple que je suivrai ici.

La plupart des travaux s'occupe de l'équilibre entre les phases solide et liquide dans les systèmes binaires. Jusqu'alors les recherches sur les cristaux mixtes artificiels ne s'étaient guère étendues que sur ceux formés au sein d'une solution, parce que les complications, causées par la présence du dissolvant, était compensées par de grands avantages sur le terrain expérimental.

Pour combler cette lacune l'étude des cristaux mixtes de $KAzO_3$ et $TlAzO_3$, en équilibre avec le mélange fondu, fut entreprise par M. van Eijk [1]) en 1898. Au début il y avait bien des difficultés: la méthode expérimentale était à créer, l'interprétation des phénomènes souvent assez embarrassante, mais ces difficultés furent surmontées avec succès. En 1899 Bakhuis Roozeboom publia un aperçu théorique, depuis lors devenu classique, sur la solidification et la transformation des cristaux mixtes de deux substances.

A l'aide du potentiel thermodynamique il déduisit pour la coexistance des solutions liquides et solides des lois, analogues à celles que M. Konowalow a trouvées pour l'équilibre des mélanges liquides et gazeux (comp. pag. 384). Un cas simple est celui où les deux corps A et B fournissent tant à l'état solide qu'à l'état liquide une série continue de mélanges, sans maximum ni minimum (fig. 11).

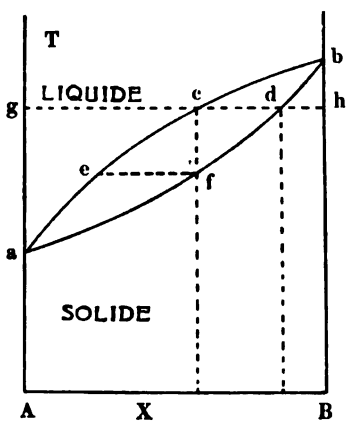


Fig. 11.

Ici comme dans la fig. 7, avec laquelle la fig. 11 a d'ailleurs beaucoup de ressemblance, la composition x sera

[1]) Thèse 6 décembre 1898; Zeitschr. f. physik. Ch. 30, 430 (1899).

Digitized by Google

exprimée en molécules pour 100 du mélange, tandis que l'axe vertical indiquera la température. Partons de l'état liquide, et soient a et b les points de congélation des corps purs A et B; alors la température à laquelle un mélange liquide déterminé commence à se congéler sera indiquée par un point de la courbe a c b. Tous les points au-dessus de a c b représenteront donc des états liquides. Aux phases liquides sur la courbe a c b correspondent des phases solides, situées à la droite de a c b, par exemple en a d b; de telle sorte que le mélange liquide en c et le mélange solide en d peuvent exister l'un auprès de l'autre (à température égale). Le domaine solide est donc situé au-dessous de a d b, tandis que les points entre a c b et a d b correspondent à des états non-homogènes, à des complexes de deux phases.

Refroidissons maintenant le liquide c; les cristaux mixtes qui s'en séparent seront situés en d et sont par conséquent plus riches en composant B, que la phase liquide. Dès lors la teneur en A de celle-ci augmente, et le point c se déplace dans la direction c a; de sorte que le produit d'une nouvelle cristallisation sera représenté par un point situé sur d a, à la gauche de d. En même temps les cristaux mixtes, formés d'abord, qui ne sont plus en équilibre avec la nouvelle solution, tâcheront de modifier leur composition dans le même sens. Ainsi, en supposant que tout phénomène de retard soit exclu, la solution parcourra la ligne c e, les cristaux mixtes parcourront la ligne d f; et en f le tout sera changé en une masse cristallisée ayant la composition indiquée par f. Le point f doit être situé verticalement au-dessous de e, parce qu'à la fin le mélange solidifié aura évidemment la même composition que le mélange liquide.

A la température $t_1 = Ag$ par exemple peuvent donc exister des mélanges liquides entre g et c, et des cristaux mixtes dont la composition varie de d à h, tandis que les corps entre c et d se séparent en deux phases: une solide d et une liquide c.

De la même manière on discutera les cas, où les courbes

Digitized by Google

de la phase solide et de la phase liquide passent — et alors simultanément — par un maximum ou un minimum.

Les phénomènes qu'on observe lors de la solidification du mélange de $KAzO_3$ et de $TlAzO_3$ sont un peu plus compliqués (fig. 12).

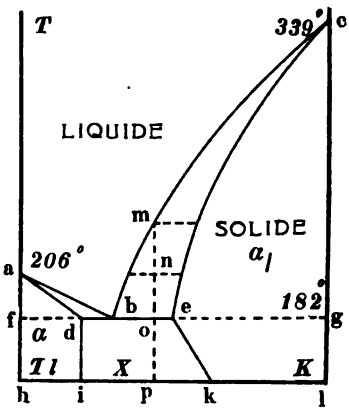


Fig. 12.

Ici il y a deux espèces de cristaux mixtes, les uns ressemblant au $KAzO_3$, les autres au $TlAzO_3$, nommés par M. Van Eyk α_1 et α. Les cristaux mixtes α coexistent avec les solutions de a (point de solidification du $TlAzO_3$ pur) jusqu'à b, les cristaux α_1 avec celles de c (p. de s. du $KAzO_3$) jusqu'à b; b est un point eutectique; en la refroidissant la solution b se prend complètement en un mélange de cristaux mixtes α et α_1, dont les compositions sont représentées par d et e. La température régnant en fg, soit t_1 (182°), est en outre la seule à laquelle les deux espèces α et α_1 et la solution b puissent coexister.

Les états solides réalisables à une température plus basse que t_1, par exemple à la température de hl, sont les suivants: cristaux mixtes homogènes α entre h et i, mélanges de α et α_1 (non-homogènes) entre i et k, cristaux mixtes homogènes α_1 entre k et l. Comme on le voit dans la figure, la distance entre di et ck s'agrandit par un abaissement de la température; c'est principalement la composition des α_1, et en même temps la quantité des α, qui se modifiera.

Pour examiner les changements d'un liquide déterminé, par exemple m, pendant le refroidissement, on suivra la ligne verticale passant par m, et l'on verra que l'on obtient d'abord, par exemple en n, des cristaux mixte α_1 en présence d'un liquide plus riche en $TlAzO_3$ que Dans

Digitized by Google

le point o le liquide se change en mélange eutectique, tandis que les cristaux mixtes se sont transformés, et ont maintenant la composition e; en somme, on aura un complexe solide contenant plus de α_1 que le mélange eutectique. Enfin de o à p la composition des α_1 variera de la manière indiquée plus haut.

Outre les phénomènes décrits le système $KAzO_3 + TlAzO_3$ a fourni aussi des exemples de transformation dans l'état cristallin, tels qu'ils étaient prévus par la théorie.

Un système, dans lequel cette transformation joue un rôle plus important encore, celui de l'iodure et du bromure mercuriques, a été examiné l'année suivante par M. Reinders [1]).

Citons encore les recherches de M. Hissink [2]) sur les systèmes $NaAzO_3 + KAzO_3$ et $NaAzO_3 + AgAzO_3$; de M. Ringer [3]) sur le système $Se + S$; de M. Boks [4]) sur le système $(AzH_4)\ AzO_3 + TlAzO_3$; de M. Steger [5]) sur le système $HgI_2 + AgI$; de M. Boeke [6]) sur le système $Na_2SO_4 + Na_2MoO_4 + Na_2WO_4$; de M. Hoogervorst [7]) sur le système $AgAzO_3 + AgI$, enfin le travail de M. de Kock [8]) sur les cristaux mixtes fluants.

Au début la méthode expérimentale pour obtenir ces résultats consistait en une détermination directe des points de fusion ou de congélation, une séparation aussi complète que possible des phases liquide et solide, une analyse de celle-ci ou de toutes les deux. Depuis, elle fut plus ou moins remplacée par la méthode dite thermique de M. Roberts-Austen, qui, basée sur la marche du refroidissement, permet d'établir la nature de la phase solide, soit con-

---

[1]) Thèse 21 septembre 1899; Zeitschr. f. physik. Ch. 32, 494 (1900).
[2]) Thèse 11 octobre 1899; Zeitschr. f. physik. Ch. 32, 537 (1900).
[3]) Thèse 3 juillet 1901; Zeitschr. f. anorg. Ch. 32, 183 (1902).
[4]) Thèse 16 avril 1902.
[5]) Zeitschr. f. physik. Ch. 43, 595 (1903).
[6]) Thèse 24 avril 1906; Zeitschr. f. anorg. Ch. 50, 355 (1906).
[7]) Thèse 11 juillet 1906.
[8]) Thèse 18 mars 1903; Zeitschr. f. physik. Ch. 48, 129 (1904).

Digitized by Google

glomérat (mélange mécanique) des composants, soit cristaux mixtes, soit combinaison chimique. Pour déterminer la transformation, cette méthode n'est cependant pas aussi satisfaisante que pour la congélation, parce qu'en général la transformation d'un solide β en un solide α donne des phénomènes thermiques bien moins marqués, que celle d'un solide en un liquide. On s'est alors fréquemment servi du dilatomètre.

L'utilité de ces méthodes pour l'examen des systèmes binaires, notamment à température élevée, est évidente, et d'ailleurs bien prouvée. Dans le laboratoire de Bakhuis Roozeboom elles ont donné lieu à quelques applications remarquables, en premier lieu à une intéressante étude de M. Adriani [1]) sur les systèmes, formés d'antipodes optiques.

L'exemple classique d'un tel système, découvert par Pasteur, est celui de l'acide racémique, combinaison chimique en quantités égales des acides tartriques, droit et gauche. Plus tard cependant Kipping et Pope ont fixé l'attention sur ce que plusieurs antipodes optiques forment — au lieu d'une combinaison — des cristaux mixtes, qu'ils appellent pseudo-racémiques. Un troisième cas possible est encore la formation d'un conglomeré.

Mais la difficulté résidait dans la distinction des trois cas. M. Adriani a fait voir, qu'il suffit de déterminer les trajets de solidification pour faire cette distinction, et que la chimie de l'isomérie optique en aurait largement profité, si l'on avait possédé ce critérium un peu plus tôt.

Puis les alliages métalliques. Sur ce terrain la règle des phases, et les méthodes d'exploration qui en résultent, sont devenues d'une grande importance, tant pour la connaissance du chimisme de ces corps, que pour leurs applications industrielles. Dans le laboratoire

---

[1]) Thèse 31 janvier 1900; Zeitschr. f. physik. Ch. 33, 453 (1900).

Digitized by Google

de Bakhuis Roozeboom on a travaillé sur quelques alliages fusibles; M. Bijl [1]) sur les amalgames de cadmium, M. van Heteren [2]) sur ceux de l'étain, M. Stoffel [3]) sur les alliages binaires et ternaires de Sn, Pb, Bi et Cd. Le choix de ces exemples était fondé d'une part sur les recherches de M. Cohen concernant l'allotropie des métaux, d'autre part sur les applications des alliages: pour les piles étalon, pour les métaux à clicher, etc.

Bakhuis Roozeboom lui-même a publié une étude détaillée sur le fer et l'acier, considérés au point de vue de la règle des phases. A vrai dire, cette étude n'était que la paraphrase d'une conférence, faite dans le commencement de 1898, à Amsterdam.

La chimie du système fer-carbone, jusqu'alors à l'état embryonal, a été fort avancée dans la période 1897—99 par les travaux de MM. Le Châtelier, Osmond, von Jüptner, et en premier lieu par les recherches expérimentales de M. Roberts—Austen, recherches qui consistaient dans l'examen des courbes de refroidissement, complétées par celui de la structure microscopique.

M. Roberts—Austen avait tâché d'en déduire un tracé graphique, représentant l'équilibre entre les différents éléments de structure du fer et de l'acier. Bakhuis Roozeboom, ayant alors récemment achevé ses travaux sur la solidification et la transformation des cristaux mixtes, était mieux à même que personne de rectifier et de compléter le tracé de M. Roberts—Austen. Il va sans dire qu'il y a bien des points et des lignes hypothétiques dans la figure, proposée par Bakhuis Roozeboom, mais l'enthousiasme, avec lequel elle fut reçue par les spécialistes, prouve suffisamment que son effort n'a pas été inutile.

---

[1]) Thèse 25 juin 1901; Zeitschr. f. physik. Ch. 61, 641 (1902).
[2]) Thèse 9 décembre 1902.
[3]) Thèse 17 décembre 1903.

Digitized by Google

Les principaux éléments de structure, qu'on aura à considérer dans le fer carboné, sont:
le carbone cristallisé, sous forme de graphite; le fer pur ou ferrite, existant probablement en trois modifications α, β et γ; les solutions solides de carbone et de fer γ, qu'on appelle martensite; la cémentite ou carbide de fer Fe_3C; le mélange eutectique de ferrite et cémentite ou perlite. A l'exception de la perlite ces éléments de structure figurent aussi comme phases solides, en équilibre entre elles, ou avec la seule phase liquide qu'on connaisse. Remarquons en passant que le système est binaire, et que dès lors trois phases (sous pression constante) ne coexistent qu'à une seule température, deux phases à une série de températures.

Selon Bakhuis Roozeboom la solidification et le refroidissement ultérieur se passent en traits généraux de la manière suivante. Les espèces de fer, dont la teneur en carbone varie entre 2 et 6 % (la fonte), formeront de la manière décrite pag. 396 pour $KAzO_3 + TlAzO_3$ un mélange de martensite et de graphite, dont l'eutectique contient 4.3 % C. Au moins par un refroidissement lent, car un refroidissement rapide pourra donner immédiatement un mélange de cémentite, contenant 6.6 % C et de martensite, mélange qui se transforme par un nouvel abaissement de la température en fonte blanche (cémentite + perlite). Théoriquement le mélange de martensite et graphite, indiqué plus haut, devra subir la même transformation, mais par les retards — inévitables entre corps solides — il semble rester dans la fonte appelée grise toujours de la graphite.

Les espèces de fer avec 0.85—2 % C (les aciers) fourniront d'abord, comme les précédentes, mais à une température plus élevée, de la martensite ou solution solide de fer γ et de carbone. Par la „trempe" la martensite peut subsister encore à la température ordinaire, tandis qu'un refroidissement lent lui fera subir à peu près les mêmes transformations que la fonte. Elle est, d'ailleurs, plus dure

Digitized by Google

à mesure que sa teneur en carbone est plus élevée, si, toutefois, celle-ci ne dépasse pas la limite de 1.8 % environ.

Le fer à moins de 0.85 % C. se congèlera à une température plus élevée encore, et donnera de la martensite — qui se transforme en ferrite β, puis en ferrite α, tandis que le reste, s'enrichissant sans cesse en carbone, fournit à la fin de la perlite, mélange eutectique à 0.85 % C.

Les recherches de M. Vogt à Christiania sur la solidification des silicates (Die Silikatschmelzlösungen) et celles de M. Day à Washington (où la „Carnegie Institution" a nouvellement établi un laboratoire géophysique) l'intéressaient aussi vivement comme des applications de la règle des phases.

D'autres travaux, inspirés par lui ou faits dans son laboratoire, mais qui ne se rangent pas dans une des catégories précédentes, sont ceux de M. Hoitsema [1]) sur le système (Pd, H), de M. Holsboer [2]) sur les chaleurs de dissolution, principalement celles de $CdSO_4 . \frac{8}{3} H_2O$, de M. van Wijk [3]) sur le système ($HClO_4$, H_2O), de M. Büchner [4]) sur la miscibilité partielle dans les systèmes composés d'acide carbonique et d'un autre corps, de M. Eggink [5]) sur les systèmes (Bi, Cl) et (Bi, Br).

L'application de la règle des phases s'est donc étendue dans la direction scientifique, comme dans la direction technique — souvent d'une manière d'abord inattendue. La règle simple de Gibbs est devenue une théorie, qui ne permet pas seulement une classification des équilibres chimiques, mais qui tâche d'éclaircir un bon nombre de phénomènes qui accompagnent l'équilibre.

---

[1]) Zeitschr. f. phys. Ch. **17**, 1 (1895).

[2]) Thèse 18 décembre 1900; Zeitschr. f. phys. Ch. **39**, 691 (1902).

[3]) Thèse 22 mars 1905; Zeitschr. f. anorg. Ch. **48**, 1 (1905).

[4]) Thèse 15 juin 1905; Zeitschr. f. phys. Ch. **56**, 257 (1906).

[5]) Thèse décembre 1907; Zeitschr. f. phys. Ch. **64**, 449 (1908). (Note pendant la correction).

Digitized by Google

Réunir tout cela en une classification systématique, Bakhuis Roozeboom l'a entrepris; mais sa mort prématurée ne lui a pas permis de compléter son oeuvre. Aurait-il atteint ce but, si la mort l'avait épargné? Peut-être la vie d'un homme, même une vie si bien remplie que la sienne, n'y aurait pas suffi. En tout cas la gloire réelle, indestructible, lui restera d'avoir ouvert à la Chimie un vaste champ de recherches fructueuses.

La Haye, Mai 1908.

Digitized by Google

Liste des publications

DE

H.-W. BAKHUIS ROOZEBOOM.

1881.

1. Sur le bromure butylique tertiaire (Ber. d deutsch. chem. Ges., **14**, 2396).
2. Sur le tribromure d'ammonium (Ibid. 2398).

1883.

3. Sur la tension de dissociation de l'hydrate solide de l'acide sulfureux (Kon. Akad. van Wetensch. te Amsterdam. Séance du 26 mai 1883; Rec. trav. chim., **2**, 98).

1884.

4. Sur les hydrates de l'acide sulfureux, de chlore, de brome et de l'acide chlorhydrique (Thèse soutenue le 7 juin 1884).
5. Sur l'hydrate de l'acide sulfureux (Rec. trav. chim., **3**, 29).
6. Sur l'hydrate de chlore (Ibid., 59).
7. Sur l'hydrate de brome (Ibid., 73).
8. Sur l'hydrate du gaz chlorhydrique (Ibid., 84).
9. Dissociation de l'hydrate de l'acide bromhydrique (Kon. Akademie. Séance du 27 décembre 1884; Rec. trav. chim. **3**, 433).

Digitized by Google

1885.

10. Sur la dissociation des hydrates de l'acide sulfureux, de chlore et de brome (Second mémoire) (Rec. trav. chim. 4, 65; Kon. Akademie. Séance du 28 février 1885).
11. Solubilité de l'acide bromhydrique à des températures et sous des pressions différentes. (Rec. trav. chim. 4, 102).
12. Dissociation de l'hydrate $HBr . 2 H_2O$ (Ibid. 108).
13. Dissociation de l'hydrate $HBr . 2 H_2O$ (Second mémoire) (Ibid. 331; Kon. Akademie. Séance du 31 octobre 1885).
14. La dissociation des composés liquides et la loi de MM. Debray et Wiedemann (Rec. trav. chim. 4, 355; Kon. Akademie. Séance du 19 décembre 1885).
15. Dissociation du composé $AzH_4Br . 3 AzH_3$ à l'état solide et à l'état liquide (Rec. trav. chim. 4, 361).
16. Solubilité du chlore dans l'oxychlorure de chrome (Ibid., 379).
17. Solubilité du bioxyde d'azote dans le brome (Ibid., 382).

1886.

18. Etude thermique des dissolutions de l'acide bromhydrique et de l'hydrate $HBr . 2H_2O$ (Rec. trav. chim. 5, 323).
19. Sur les conditions d'équilibre de deux corps dans les trois états, solide, liquide et gazeux, d'après M. van der Waals (Ibid., 335).
20. Sur l'hydrate $HBr . 2H_2O$ (Troisième mémoire) (Ibid., 351).
21. Sur un nouvel hydrate de l'acide bromhydrique $HBr. H_2O$ (Ibid., 363; Kon. Akademie. Séance du 25 septembre 1886).
22. Application de la formule de M. van der Waals aux hydrates de SO_2, Cl_2, Br_2 et à la glace (Ibid., 380).
23. Sur les combinaisons du bromure d'ammonium avec l'ammoniaque (Ibid., 387).
24. Sur les points quadruples dans l'équilibre d'un système formé de deux corps (Ibid., 393).

Digitized by Google

1887.

25. Sur les différentes formes de l'équilibre chimique hétérogène (Rec. trav. chim., 6, 262).
26. Sur les points triples et multiples envisagés comme points de transition (Ibid., 304).
27. Sur l'astrakanite et les sels doubles hydratés en général (Ibid., 333; voir aussi Zeitschr. f. phys. Ch., 2, 513).

1888.

28. Etudes sur l'équilibre chimique (Zeitschr. f. phys. Chem, 2, 449.)
29. Formation des hydrates de gaz (Comptes rendus 106, 1292).

1889.

30. Etude expérimentale et théorique sur les conditions de l'équilibre entre les combinaisons solides et liquides de l'eau avec les sels, particulièrement avec le chlorure de calcium (Rec. trav. chim., 8, 1; Arch. néerl., 23, 199; Zeitschr. f. phys. Ch. 4, 31; Kon. Akademie. Séance du 29 septembre 1888; Hand. eerste Natuur- en Geneesk. Congres, 105).
31. Sur les changements brusques dans la solubilité des sels, occasionnés par la formation de deux couches liquides. (Rec. trav. chim., 8, 257).
32. Sur la solubilité des sels (Comptes rendus 108, 744).
33. Sur la solubilité des sels. Réponse à M. Le Châtelier (Ibid., 1013).

1890.

34. Sur les relations entre le sulfate thorique anhydre et ses hydrates, et sur les phénomènes de ralentissement dans l'hydratation et la déshydratation de ce sel (Zeitschr. f. physik. Ch., 5, 198; Arch. néerl., 24, 233 (1891); Handel. tweede Natuur- en Geneesk. Congres, 76).

Digitized by Google

35 Les combinaisons des métaux alcalins avec l'ammoniaque (Comptes rendus **110**, 134).

1891.

36. Contribution à la connaissance de la composition des eaux de la mer du Nord, le long de la côte de la Hollande (Rec. trav. chim., **10**, 91).
37. Sur la solubilité de cristaux mixtes, spécialement de deux corps isomorphes (Zeitschr. f. physik. Ch., **8**, 504; Arch. néerl., **26**, 137 (1893)).
38. La solubilité des cristaux mixtes de $KClO_3$ et $TlClO_3$ (Zeitschr. f. physik. Ch., **8**, 531; Arch. néerl., **26**, 171 (1893)).

1892.

39. La courbe de solubilité pour des paires de sels formant un sel double, autant que des cristaux mixtes; en particulier pour le salmiac et le chlorure ferrique (Zeitschr. f. physik. Ch., **10**, 145; Arch. néerl. **27**, 1 (1894); Kon. Akademie. Séance du 19 décembre 1891).
40. Les hydrates du chlorure ferrique (Zeitschr. f. physik. Ch., **10**, 477; Arch. néerl. **27**, 28 (1894).
41. Sur les courbes de solubilité pour les systèmes de deux corps solides (Versl. Kon. Akademie, **1**, 93).

1893.

42. Etude d'ensemble sur les états d'équilibre des solutions de deux ou trois corps avec des phases solides: constituants isolés ou combinaisons binaires et ternaires (Zeitschr. f. physik. Ch., **12**, 359; Arch. néerl. **28**, 78 (1895)).

1894.

43. Représentation graphique des systèmes hétérogènes formés de un à quatre corps, y compris la décomposition chimique (Zeitschr. f. physik. Ch., **15**, 145; Arch. néerl. **29**, 69 (1896); Versl. Kon. Akademie, **3**, 45).

Digitized by Google

44. Sur les équilibres entre phases liquides et solides dans le système eau, acide chlorhydrique, chlorure ferrique (en commun avec M. Schreinemakers) (Zeitschr. f. physik. Ch., **15**, 588; Arch. néerl., **29**, 95 (1896); Versl. Kon. Akademie, **3**, 11; Handel. vijfde Natuur- en Geneesk. Congres, 85).

45. Sur l'influence de la pression extérieure sur la transformation du sulfure mercurique noir dans la modification rouge (Versl. Kon. Akademie, **3**, 162).

1895.

46. Sur l'hydrure de palladium (Versl. Kon. Akademie, **3**, 267).

1896.

47. La culture scientifique de la chimie et ses résultats. Discours inaugural, prononcé à Amsterdam le 27 avril 1896, (Leide; D. Donner).

1898.

48. Lignes de fusion dans les systèmes composés de deux ou trois corps organiques (Versl. Kon. Akademie, **6**, 62).

1899.

49. Sur la congélation des mélanges liquides de corps tautomériques (Zeitschr. f. physik. Ch., **28**, 289; Arch. néerl., (2) **3**, 187; Versl. Kon. Akademie, 7, 235 (1898).

50. Solubilité et point de fusion, comme critéria pour les composés racémiques, les cristaux mixtes pseudoracémiques et les conglomérés inactifs (Zeitschr. f. physik. Ch., **28**, 494; Berichte **32**, 537; Versl. Kon. Akademie, **7**, 376).

51. Points de congélation des cristaux mixtes de deux corps. (Zeitschr. f. physik. Ch., **30**, 385; Arch. néerl., (2) 3, 414 (1900). Versl. Kon. Akademie, **7**, 134).

52. Points de transformation dans les cristaux mixtes (Zeitschr. f. physik. Ch., **30**, 413; Arch. néerl., (2) 3, 445 (1900)).

Digitized by Google

53. Points de fusion dans les systèmes d'isomères optiques (Versl. Kon. Akademie, **7**, 533).
54. Un exemple de transformation de cristaux mixtes en combinaison chimique (Versl. Kon. Akademie, **8**, 33).
55. La nature de la carvoxime inactive (Versl. Kon. Akademie, 8, 215).
56. Découverte de corps racémiques à l'état solide et à l'état liquide (Ber. **32**, 2172).

1900.

57. Sur les propriétés des mélanges de l'iodure mercurique avec l'iodure d'argent (Versl. Kon. Akademie, **9**, 6).
58. Le fer et l'acier du point de vue de la théorie des phases (Zeitschr. f. physik. Ch., **34**, 436; Journal of the Iron and Steel Institute, 1900).
59. Sur l'équilibre des cristaux mixtes avec la phase „vapeur". (Arch. néerl., (2) **5**, 360 (à l'honneur de M. Lorentz).
60. L'importance de la théorie des phases. Discours prononcé à la 72ième réunion des physiciens et médecins allemands. (Leipzig, W. Engelmann).

1901.

61. Les limites de l'état solide (Handel. achtste Natuur en Geneesk. Congres, 44).
62. Sur une nouvelle méthode pour représenter les chaleurs de dissolution (Arch. néerl., (2) **6**, 430 (à l'honneur de M. Bosscha).
63. Sur les amalgames du cadmium (Versl. Kon. Akademie, **10**, 3).
64. Les équilibres hétérogènes du point de vue de la théorie des phases. Première partie. (Braunschweig; Vieweg und Sohn).
65. Epuration biologique des eaux d'égout (Tijdschrift v. soc. hygiëne, **3**, 33).

Digitized by Google

1902.

66. Solutions salines à deux points d'ébullition, et quelques phénomènes qui en dérivent. (Versl. Kon. Akademie, **10**, 350).
67. Sur la fusion des mélanges binaires solides par le refroidissement (Versl. Kon. Akademie, **10**, 727).
68. Une représentation dans l'espace des domaines des phases et de leurs complexes dans les systèmes de deux composants, quand ceux-ci figurent comme les seules phases solides. (Versl. Kon. Akademie, **11**, 276; Arch. néerl., (2) **8**, 92 (1903).
69. Sur les équilibres des phases dans le système acétaldéhyde+paraldéhyde, avec ou sans transformation moléculaire (Versl. Kon. Akademie, **11**, 280; Arch. néerl., (2) **8**, 97 (1903)).
70. Sur les amalgames de l'étain (Versl. Kon. Akademie **11**, 420; Arch. néerl., (2) **8**, 260 (1903)).

1903.

71. Les lignes d'ébullition du système: soufre et chlore (Versl. Kon. Akademie, **12**, 11).
72. Sur les phénomènes de congélation et de transformation dans les systèmes (AzH_4AzO_3, $AgAzO_3$) et ($KAzO_3$, $AgAzO_3$) (Versl. Kon. Akademie, **12**, 358).
73. Sur le système: brome + iode (Versl. Kon. Akademie, **12**, 361).
74. Les lignes de sublimation des mélanges binaires (Versl. Kon. Akademie, **12**, 591).
75. Note sur le travail de M. Smits: La courbe de solubilité dans la région critique (Zeitschr. f. Elektrochemie **9**, 665).

1904.

76. Courbes de solubilité anomales dans les mélanges binaires, causées par l'existence de combinaisons dans la solution (en commun avec M. Aten) (Versl. Kon. Akademie, **12**, 645).

Digitized by Google

77. Les lignes de fusion du système: soufre et chlore (en commun avec M. Aten (Versl. Kon. Akademie **12**, 698).
78. Sur l'application de la théorie des phases sur les mélanges de fer et de carbone (Zeitschr. f. Elektrochemie, **10**, 489).
79. Les équilibres hétérogènes du point de vue de la théorie des phases. Deuxième partie; 1ère livraison.
80. L'état actuel des problèmes de la chimie. Discours prononcé à l'occasion de l'anniversaire de l'Université (Leide; D. Donner).
81. In memoriam Prof. Lobry de Bruyn (Chemisch Weekblad, **1**, 957).

1905.

82. Equilibres entre phases solides et liquides des systèmes ternaires, qui sont pseudobinaires; et explication des phénomènes de fusion et de solution anomaux (en commun avec M. Aten) (Zeitschr. f. physik. Ch. **53**, 449).
83. Points terminaux critiques des courbes à trois phases dont une solide, dans les mélanges binaires formant deux couches liquides (en commun avec M. Büchner). (Versl. Kon. Akademie **13**, 531).
84. Les solubilités des chlorures de chrome isomères (en commun avec M. Olie Jr.) (Versl. Kon. Akademie (**14**, 10).
85. Les branches différentes des courbes à trois phases pour solide, liquide, vapeur, dans les systèmes binaires comprenant une combinaison chimique (Versl. Kon. Akademie **14**, 374).
86. Les points d'ébullition de solutions saturées dans les systèmes binaires comprenant une combinaison chimique (Versl. Kon. Akademie, **14**, 501).

1906.

87. Courbes à trois phases dans l'alcoolate de chloral et le chlorhydrate d'aniline. (Versl. Kon. Akademie, **15**, 58).
88. Les combinaisons des halogènes entre eux. (Versl. Kon. Akademie, **15**, 334).

Digitized by Google

Hydrogénation du linalool au moyen du nickel et de l'hydrogène. Synthèse du tétrahydrolinalool (diméthyl-2-6-octanol-6),

PAR M. C. J. ENKLAAR.

Selon la méthode de SABATIER et SENDERENS [1]) j'ai hydrogéné les divers représentants du groupe des terpènes aliphatiques, à savoir l'ocimène, le géraniol, le citral, le citronellal et le linalool. J'ai communiqué [2]) les résultats provisoires de ce travail au 11me congrès des physiciens et médecins hollandais à Leyde, tandis que la publication définitive sur les quatre premiers corps a paru dans les „Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft" [3]). Ici on trouvera les résulats de l'hydrogénation du linalool, en combinaison avec la synthèse des produits acquis.

Dans le but d'hydrogéner des quantités un peu notables des corps mentionnés, je me suis servi de l'appareil suivant.

L'appareil.

Le tube de réaction proprement dit, ayant une longueur de 80 cM. et un diamètre de 2,3 cM., était entouré d'une couche d'asbeste et était contenu dans un large tube de fer. Le tout était dressé horizontalement. Du côté où devait entrer le courant d'hydrogène le tube de réaction se rétrécissait, et se courbait en bas pour se

---

[1]) P. SABATIER et J. B. SENDERENS, Ann. chim. phys. [8], 4, 319 (1905).

[2]) Handelingen van het Elfde Natuur- en Geneeskundig Congres, p. 220 (1907); Chem. Weekblad, 4, 322 (1907); Chem. Centr. Blatt, 1907. II, 56.

[3]) Ber. 41, 2083 (1908).

Digitized by Google

relever ensuite. Dans son point le plus bas il s'élargissait en forme de petit ballon.

Un tube perpendiculaire, dans lequel perçait la tige effilée d'un entonnoir à robinet, avait son issue dans la partie supérieure de ce ballon. Le liquide à hydrogéner se trouvait dans l'entonnoir et pouvait régulièrement goutter dans le ballon, qui pouvait être chauffé ainsi que le tube de fer par la même série de becs de gaz. Les vapeurs des liquides furent alors entraînées immédiatement par le courant d'hydrogène dans le tube de réaction, et déposées après l'hydrogénation dans un récipient, muni d'un tube abducteur, plongeant dans l'eau.

Ainsi la vitesse du courant d'hydrogène pouvait être mesurée, quand il quittait l'appareil, et de même avant qu'il atteignît le nickel, au moyen d'un tube en forme de T, muni d'un robinet, qui se trouvait entre les flacons de lavage.

Pendant l'hydrogénation je mesurai l'activité du métal de temps en temps, en constatant l'absorption qui avait lieu, quand je faisais goutter du benzène pur dans l'appareil. Le métal pouvait transformer en cyclohexane facilement 20 gr. de benzène par heure; son activité ne changea pas notablement pendant un mois.

J'ai hydrogéné le linalool avec une vitesse de 10—15 gr. par heure, en évitant tout surchauffement du liquide. La température du ballon et du tube de réaction était 130°—140°. Sans que des décompositions se produisent, on peut obtenir ainsi des quantités notables des produits de l'hydrogénation.

Produits de la réaction.

Le liquide d'odeur fine et agréable, qui se rassemble dans le récipient, est constitué à part d'une certaine quantité d'eau, de deux corps distincts, qui peuvent être séparés par le fractionnement sous pression réduite.

Le premier est un décane, que j'ai obtenu [1]) aussi par

---

[1]) l. c.

Digitized by Google

hydrogénation du géraniol et de l'ocimène selon la même méthode (P. d'ébull. 158°—159° sous 760 m.M. de pression; $d_4^{15} = 0.7340$; $n_d^{15} = 1.4135$). WILLSTATTER et MAYER l'ont préparé [1]) ensuite en hydrogénant le géraniol au moyen du noir de platine.

Le second est un alcool de la formule $C_{10}H_{22}O$. Il distillait totalement de 88° à 88°.5 sous 14 m.M. de pression; $d_4^{15} = 0,8360$; $n_d^{15} = 1.4388$.

Réfraction mol.

Trouvé: 49.71.

Calculé pour $C_{10}H_{22}O$: 49.65.

0.1576 gr. de substance donnèrent 0.1984 gr. H_2O et 0.4373 gr. CO_2.

Trouvé: C 75.66; H 13.98

Calculé pour $C_{10}H_{22}O$: C 75.87; H 14.01.

L'odeur est agréable, mais elle peut être altérée assez facilement par distillation. La substance est complètement saturée; en l'agitant avec une solution de brome, celle-ci ne se décolore pas, le permanganate de potasse est sans action à froid en solution aqueuse. Quand on conduit les vapeurs de cette substance, mêlées d'hydrogène, de nouveau sur le nickel actif, elles ne sont pas changées. Par ce fait il est évident, que le décane ne prend pas naissance par réduction ultérieure du décanol, mais qu'il est formé par réduction directe du linalool. Le remplacement du groupe (OH) par un atome d'hydrogène a lieu sans que prenne naissance un terpène aliphatique par élimination des éléments de l'eau. Car le linalool ne subit pas beaucoup d'altération quand on conduit ses vapeurs à 130° sur le métal actif dans un courant d'acide carbonique.

Formule probable du décanol.

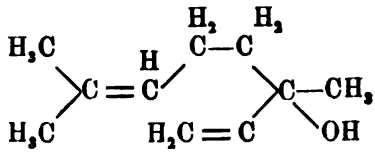
TIEMANN et SEMMLER [2]) ont attribué au linalool la formule de structure suivante:

---

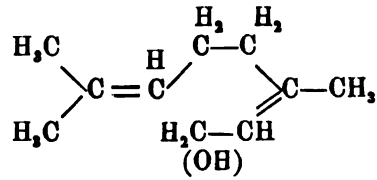
[1]) Ber. **41**, 1478 (1908).

[2]) Quant à la littérature sur le linalool, comparez de livre de F W. SEMMLER, die Aetherischen Öle, etc.

Digitized by Google

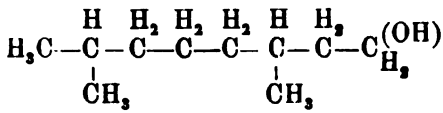


tandis que Barbier [1]) a proposé une autre formule, celle du géraniol:



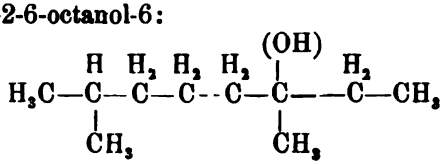
Il existerait alors une isomérie géométrique entre le géraniol et le linalool. La première formule est la plus usitée.

Si la formule de Barbier est exacte, le décanol acquis devrait être le diméthyl-2-6-octanol-8; alors on aura:



tétrahydrolinalool selon Barbier.

Or cet alcool est connu; il a été préparé synthétiquement par Bouveault et Blanc [2]) et obtenu à l'état pur par Willstätter et Mayer [3]) en hydrogénant le géraniol à l'aide du noir de platine. Les propriétés de cet alcool diffèrent totalement de celles du décanol décrit. En admettant l'exactitude de la première formule, cet alcool aurait la structure du diméthyl-2-6-octanol-6:



tétrahydrolinalool selon Tiemann et Semmler.

Il m'a paru intéressant de réaliser la synthèse du tétrahydrolinalool. J'ai procédé de la manière suivante.

---

[1]) Bull. Soc. chim. [3], **25**, 828 (1901).

[2]) Bull. Soc. chim. [3], **31**, 1209 (1904).

[3]) Ber. **41**, 1479 (1908).

Digitized by Google

Synthèse du diméthyl-2-6-octène 2-ol-6.

Je suis parti de la méthyl—2—heptène—2—one—6, un produit qui a été obtenu synthétiquement [1]). J'ai fait agir sur ce corps la combinaison magnésienne de l'iodure d'éthyle.

8 gr. de magnésium furent mis en réaction avec 53 gr. d'iodure d'éthyle et 240 gr. d'éther sec. A la solution obtenue furent peu à peu ajoutées 27 gr. de méthylheptènone, en refroidissant avec de la glace. La réaction se manifesta par un dégagement de chaleur, tandis que le liquide se colora légèrement en brun. Ensuite le produit de la réaction fut chauffé au bain-marie pendant quelques heures, et le liquide refroidi versé sur 180 gr. d'acide acétique de 50 %. Les deux couches furent séparées dans un entonnoir à robinet, et la couche supérieure lavée à l'eau et séchée avec du carbonate de potasse; l'éther fut chassé au bain-marie et le résidu fractionné sous pression réduite. Il resta 17 gr. d'un liquide d'odeur agréable, qui bouillait constamment de 94° à 94°,5 sous 14 mM. de pression. Une partie de la méthylheptènone s'était polymérisée, tandis qu'une autre partie n'avait pas réagi. La fraction de 94°—94°,5 était le décénol attendu:

$$d_4^{15} = 0{,}8695 \qquad n_d^{15} = 1{,}4569$$

Réfraction mol.

Trouvé: 48.77.

Calculé pour $C_{10}H_{20}O$ F : 49.25.

0,1610 gr. de substance donnèrent 0,1856 gr. H_2O et 0.4514 gr. CO_2.

Trouvé: C 76.45; H 12.93.

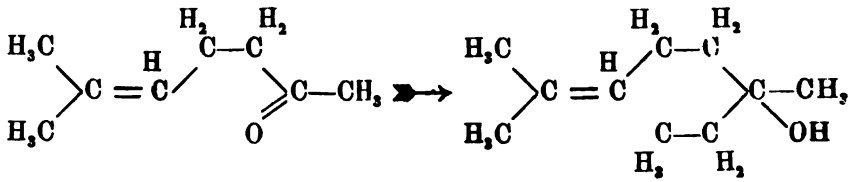
Calculé pour $C_{10}H_{20}O$: C 76.83; H 12.93.

Comme la formule de structure de la méthylhèpténone est connue avec beaucoup d'exactitude, le décénol obtenu ne peut avoir que la formule de structure du diméthyl-2-6-octène-2-ol-6:

---

[1]) Barbier et Bouveault, Compt. rend. **122**, 393 (1896); Verley, Bull [3], **17**, 180 (1897); Lesser, Bull [3], **17**, 108 (1897); Tiemann, Ber. **31**, 824 (1898); Ipatiew, Ber. **34**, 594 (1901).

Digitized by Google



En comparant la formule de cette substance à celle du tétrahydrolinalool [1]), mentionnée ci-dessus, on verra, qu'elle ne s'en distingue que par la possession d'un soudure double. En hydrogénant le décénol selon la méthode de Sabatier et Senderens, le même décanol devrait prendre naissance.

Préparation du diméthyl-2-6-octanol-6.

En hydrogénant le produit précédent à l'aide du nickel de la manière décrite, j'obtins un hydrocarbure et un décanol, qui furent séparés par fractionnement sous pression réduite et avaient les propriétés suivantes: L'hydrocarbure distillait de 158° à 159° sous 766 mM. de pression après un lavage avec de l'acide sulfurique et distillation sur le sodium.

$$d_4^{15} = 0.7346 \qquad n_d^{15} = 1.4146$$

0,1547 gr. de substance donnèrent 0,2150 gr. H_2O et 0,4800 gr. CO_2.

Trouvé: C 84.62: H 15.58

Calculé pour $C_{10}H_{22}$: C 84.41; H 15.59

Le produit est donc un décane, qui a pris naissance par réduction totale de l'alcool; il est identique avec le diméthyl-2-6-octane déjà mentionné ($d_4^{15} = 0.7340$, $n_d^{15} = 1.4135$). La formation de ce corps prouve que l'organo-magnésien a réagi de façon normale sur la cétone insaturée.

Le décanol distillait de 88°,5 à 89° sous 14 mM. de pression:

$$d_4^{15} = 0.8341 \qquad n_d^{15} = 1.4372$$

0,2202 gr. de substance donnèrent 0.6140 gr. CO_2 et 0.2782 gr. H_2O.

Trouvé: C 76.10; H 14.16

Calculé pour $C_{10}H_{22}O$: C 75.87; H 14.01

[1]) Comparez la dernière formule de la page 414.

Digitized by Google

Comparaison des produits obtenus.

En comparant maintenant les propriétés du tétrahydrolinalool et du diméthyl-2-6-octanol-6 synthétique, on ne peut douter de l'identité de ces produits, comme on voit par la table suivante; j'y ajouterai encore, que les deux substances ont à peu près la même odeur.

	P. d'ébull. sous 14 mM.	D_4^{15}	Nd^{15}
tétrahydrolinalool	88°—88°,5	0,8360	1,4388
diméthyl-2-6-octanol-6 synthétique.	88°,5—89°	0,8341	1,4372

Par les résultats obtenus j'ai déterminé de façon directe la place qu'occupe le groupe (OH) dans la molécule du linalool. Ce fait était de quelque importance, parce que la synthèse directe du linalool n'était pas encore effectuée, comme celle du géraniol. Ainsi la formule du linalool de Barbier ne peut être exacte, le groupe (OH) étant placé dans la molécule du linalool au sixième atome de carbone, comme l'ont indiqué Tiemann et Semmler.

Je voudrais encore faire observer, que les points d'ébullition du linalool, du décénol décrit et du tétrahydrolinalool ne diffèrent pas sensiblement, tandis que les points d'ébullition du géraniol, du citronellol et du tétrahydrogéraniol diffèrent respectivement de 8° et 10° degrés.

Juin, 1908.

Utrecht, Lab. Org. de l'Université; Bois-le Duc, Laboratoire de l'Ecole moyenne.

Digitized by Google

Sur la composition chimique de la Matière,

PAR *M.* E. MULDER.

La conception, que les atomes, qui forment les molécules, sont composés, fut émise plusieurs fois. Mais jusqu'ici nous n'avons pas encore rencontré l'hypothèse, que ces atomes de deuxième ordre seraient composés d'atomes de troisième ordre, et ainsi de suite, à l'infini, hypothèse prononcée par nous il y a déjà longtemps.

L'éther, une forme particulière et hypothétique de la même matière (ne différant qu'en condensation), aurait, dans cet ordre d'idées, au fond une constitution analogue.

En cas de matière, il y aurait donc à la fin des fins des atomes infiniment petits, qui se présentent, conception bien pas facile à saisir.

Utrecht, Octobre 1908.

Digitized by Google

Le dosage des alcaloïdes dans les feuilles de coca,

PAR M. A. W. K. DE JONG.

Il y a déjà quelques années (Ce Rec. T. XXIV, p. 307) que j'ai communiqué une méthode pour déterminer la teneur en alcaloïde des feuilles de coca, méthode qui n'est qu'un changement en mieux de celle de KELLER.

Plus tard (Ce Rec. T. XXV, p. 327) j'ai indiqué, qu'il est nécessaire de corriger encore le résultat de cette méthode en multipliant par 0.96 la quantité des alcaloïdes obtenue.

A présent j'ai comparé le résultat de cette méthode avec celui de l'extraction complète des feuilles. J'emploie pour l'extraction un appareil de SOXHLET, dans lequel se trouvent 12.5 gr. de feuilles de coca pulvérisées, et 5 c.c. d'ammoniaque.

	Méthode KELLER—DE JONG.		Idem corrigée	Extraction à l'éther		Extraction à l'éther de pétrole	
Durée	agitation d'une demi-heure			18 heures	16 heures	13 heures	16 heures
A	1.50;	1.50 moyenne	1.51	1.45	1.50	1.51	1.53	1.57
B	1.77;	1.81 „	1.79	1.72	—	—	1.82	1.82

On voit que l'extraction complète donne environ la quantité d'alcaloïde que l'on obtient selon la méthode KELLER—DE JONG non corrigée.

La cause de cette différence doit se trouver dans la durée de l'agitation qui n'est que courte en travaillant selon la méthode KELLER—DE JONG.

Quand le flacon avec le mélange est mis à part pour deux jours après une agitation d'une heure, la méthode

Digitized by Google

corrigée donne aussi la quantité d'alcaloïde qu'on obtient par l'extraction complète.

	Méthode Keller—de Jong.			Idem corrigée	Extraction à l'éther		Extraction à l'éther de pétrole	
Durée	2 jours de repos				18 heures	16 heures	18 heures	16 heures
A	1.58;	1.61	moyenne 1.59	1.53	1.50	1.51	1.53	1.57
B	1.86;	1.87	„ 1.86	1.79	—	—	1.82	1.82

L'extraction complète des feuilles à l'éther de pétrole, comme méthode de dosage des alcaloïdes, offre quelques avantages; en travaillant de cette manière il n'est pas nécessaire par exemple de corriger le résultat et d'employer de la glace. Le prix modéré de l'éther de pétrole est aussi une circonstance favorable.

C'est pourquoi je propose de doser les alcaloïdes de coca de la manière suivante:

12.5 gr. de feuilles finement pulvérisées sont mêlés à 5 c.c. d'ammoniaque de 25 p. 100, et le mélange est extrait par l'éther de pétrole dans un extracteur Soxhlet. Après 10 à 15 heures d'extraction l'éther de pétrole, contenant les alcaloïdes, est versé dans un entonnoir à robinet. Le ballon est lavé avec de l'éther de pétrole.

Ensuite on extrait encore les feuilles pendant 3 heures et on vérifie, si la solution de l'éther de pétrole contient encore des alcaloïdes, en l'agitant avec 2 ou 3 c.c. d'acide chlorhydrique dilué. La solution chlorhydrique ne doit pas se troubler avec de l'ammoniaque. La solution des alcaloïdes dans l'éther de pétrole est agitée d'abord avec 50 c.c., puis avec 25 c.c. d'acide chlorhydrique à 0.5 % de HCl. Quand il se forme une émulsion, elle est versée dans un verre; les liquides sont séparés ensuite par une insufflation d'air.

Les liqueurs acides sont filtrées sur un petit filtre qui a été lavé deux fois avec de l'eau. La solution acide est agitée une fois avec de l'éther (que l'on met à part); on ajoute ensuite une quantité d'ammoniaque suffisante pour alcaliniser la solution. Ensuite on l'agite, d'abord avec environ 50 c.c.,

Digitized by Google

puis avec 25 c c. d'éther. Les solutions éthérées sont versées dans un ballon. Après un repos de quelques minutes on décante l'éther, avec précaution, dans un ballon taré, de façon que les gouttes d'eau déposées ne soient pas entraînées; on lave deux fois avec quelques c.c. d'éther qu'on joint au reste. Après la distillation de l'éther, le ballon est chauffé à plusieurs reprises dans l'eau bouillante, et après chaque échauffement on y laisse passer un courant d'air pour chasser l'eau et aussi une base à odeur de nicotine. On place ensuite sous un exsiccateur et l'on pèse. On répète le chauffage et l'insufflation d'air jusqu'à poids constant.

Digitized by Google

Sur les terpènes aliphatiques et leurs dérivés,

PAR *M.* C. J. ENKLAAR.

Troisième mémoire.

INTRODUCTION.

Il y a quelque temps j'ai publié [1]) les résultats d'une nvestigation sur les terpènes aliphatiques, notamment sur l'ocimène, un terpène nouveau, découvert par M. le professeur VAN ROMBURGH et sur le myrcène, connu par les recherches de M.M. POWER et KLEBER, HARRIES, BARBIER et SEMMLER. Depuis j'ai continué [2]) l'étude de ces corps. M. le professeur C. HARRIES de Kiel m'a procuré les moyens d'appliquer sa belle méthode d'ozonisation [3]) aux hydrocarbures de ce groupe. Je tiens à lui exprimer ici ma reconnaissance profonde de l'hospitalité, qu'il m'a rendue à Kiel et de la manière dont il a secouru mes efforts.

Dans ce mémoire on trouvera les données expérimentales; une discussion théorique suivra.

---

[1]) Ce Recueil, **26**, 157 (1907).

[2]) Handelingen van het elfde natuur- en geneeskundig congres, p. 220 (1907); Chem. Weekblad, **4**, 322, (1907); Chem. Centralbl. 1907, II, 56; Ber. **41**, 2083 (1908); Ce Recueil **27**, 411 (1908).

[3]) On trouvera un aperçu des résultats, obtenus jusqu'à 1905, Ann. der Chemie, **343**, 311 (1905); comparez pour le reste les mémoires de M. C. HARRIES dans les „Berichte" et les thèses des collaborateurs.

Digitized by Google

A. Ozonisation de l'ocimène.

1. D'un hydrocarbure, possédant trois liaisons doubles, on s'attendrait à une ozonide de la formule $C_{10}H_{16}O_9$. La combinaison obtenue n'a probablement pas cette constitution, en outre je n'ai pas obtenu les mêmes valeurs d'analyse chez les préparations différentes. En ozonisant plus longtemps, le pourcentage de l'ozonide en carbone et en hydrogène diminue.

Première préparation.

J'ai ozonisé jusqu'à ce que le liquide se colorât en bleu et je me servais du tétrachlorure de carbone comme dissolvant.

0.1250 gr. d'ozonide purifiée donnèrent 0.1880 gr. CO_2 et 0.0262 gr. H_2O.
Trouvé: C 41.01; H 2.34.
Calculé pour $C_{10}H_{16}O_9$: C 42.83; H 5.75.

Deuxième préparation.

J'ai ozonisé une plus grande quantité d'ocimène et cessé l'opération, avant que la couleur du liquide devînt bleue.

I 0.1282 gr. donnèrent 0.2082 gr. CO_2 et 0.0720 gr. H_2O
II 0.1208 gr. „ 0.1986 gr. CO_2
III 0.1237 gr. „ 0.2038 gr. CO_2 et 0.0654 gr. H_2O.
Trouvé: C 44.42, 44.84, 44.93; H 6.28, 5.91
Calculé pour $C_{10}H_{16}O_9$: C 42.83; H 5.75.

L'ozonide, obtenue de l'ocimène, est une huile visqueuse, légèrement colorée en jaune et insoluble dans le tétrachlorure de carbone. Quand on en chauffe une petite quantité, il se produit une combustion explosive, sans qu'une détonation se fasse entendre. Mise en contact avec de l'acide sulfurique concentré, la substance s'enflamme avec une détonation vive; chauffée avec de l'eau, elle se dissout rapidement. Ces propriétés sont bien celles d'une ozonide aliphatique. Le rendement en ozonide variait de 40 à 60 %.

Digitized by Google

La perte considérable de substance est probablement causée par une décomposition spontanée de l'ozonide en certains produits volatils. Dès le commencement de l'ozonisation on voit apparaître des vapeurs, qui bientôt se condensent en un sublimé sur le verre, refroidi à —20°. On peut retrouver une partie de ces produits dans le tétrachlorure de carbone; en évaporant ce dissolvant, elles se prennent en masse cristalline. J'ai rassemblé le sublimé et la substance dissoute; les cristaux peuvent être séparés d'une partie liquide; la dernière est soluble dans l'eau, a l'odeur de sucre brûlé, tandis que la solution aqueuse de cette substance donne un précipité avec une solution de phénylhydrazine dans l'acide acétique dilué; ce précipité ne se cristallise pas. Peut-être cette solution contient le méthylglyoxal, dont la présence sera démontrée dans les pages suivantes. La première partie, qui est cristalline, est composée de deux substances, qui peuvent être séparées, par ce que l'une d'elles est insoluble dans l'alcool; c'est le trioxymethylène, le polymère de l'aldéhyde formique; p. de f. 164°—166° après sublimation. Un mélange de cette substance avec le trioxymethylène (p. de f. 171°) fond à 167°—168°. En chauffant la substance elle se sublime en dégageant une forte odeur d'aldéhyde formique. Dissoute dans l'eau elle réduit une solution ammoniacale d'oxyde d'argent. La deuxième substance obtenue est peu soluble dans l'alcool. Après recristallisation le p. de f. est à 131°. Chauffée rapidement elle fait explosion. Un mélange de cette substance et du peroxyde d'acétone, p. de f. 131°, fond à 131°. La substance obtenue est donc le peroxyde d'acétone.

J'ai obtenu ces produits de décomposition de l'ozonide de l'ocimène dans une quantité de 20 % à la première préparation.

2. Ozonisation de l'allo-ocimène.

L'allo-ocimène est un hydrocarbure aliphatique de la formule $C_{10}H_{16}$, que j'ai obtenu de l'ocimène en le faisant

Digitized by Google

bouillir sous pression normale. Il est difficile de le purifier; je disposai seulement d'un échantillon, qui était encore un mélange malgré son point d'ébullition assez constant. Quand on ozonise une solution d'allo-ocimène (2,4 gr.) dans le tétrachlorure de carbone (130 cM³.) à une température de —20°, on peut introduire 130 cM³. d'un courant d'ozone de 10 % par minute, sans qu'on puisse observer à l'issue de l'appareil autre chose que l'odeur de l'aldéhyde formique. Aussi dans ce cas une fumée blanche apparaît et bientôt un sublimé se forme. Quand on sépare ce sublimé et qu'on le lave avec de l'alcool, on peut constater, qu'il y est insoluble. C'est le trioxyméthylène, identifié comme ci-devant.

A un autre endroit de la paroi du verre on peut trouver un sublimé, qui ressemble en ses propriétés au peroxyde d'acétone. Ce qui demeure dissout dans le tétrachlorure de carbone, est huileux et a les propriétés d'une ozonide. Après purification, l'analyse donna les chiffres suivants:

0.1168 gr. donnèrent 0.2004 gr. CO_2 et 0.0708 gr. H_2O.
Trouvé: C 46.79; H 6.78.

La partie la plus grande de l'ozonide s'était précipitée de la solution. Après purification elle fournissait les valeurs d'analyse suivantes:

0.1258 gr. donnèrent 0.2022 gr. CO_2 et 0.0690 gr. H_2O.
Trouvé: C 43.76; H 6.13.
Calculé pour $C_{10}H_{16}O_9$: C 42.83; H 5.75.

Cette ozonide est une huile assez explosive, qui se dissout assez rapidement, quand elle est mise en contact avec de l'eau; le rendement n'atteint que 30 à 40 %. Quoique la composition de cette substance se rapproche de la valeur théorique, il me semble plus probable qu'elle soit un produit, n'ayant plus le même nombre d'atomes de carbone que l'ocimène, puisque j'ai démontré que des produits de décomposition prennent naissance en quantité considérable pendant l'ozonisation.

Digitized by Google

3. Ozonisation du dihydro-ocimène.

En même temps j'ai ozonisé cet hydrocarbure de la formule $C_{10}H_{18}$, que j'ai obtenu en hydrogénant l'ocimène avec le sodium et l'alcool éthylique. L'ozonide de cette substance est une huile épaisse, soluble dans le tétrachlorure de carbone, mais insoluble dans l'éther de pétrole; l'explosivité n'est pas grande. Je n'ai pu l'analyser, n'ayant pas assez de substance pour faire l'analyse et étudier les produits de décomposition à la fois.

4. Traitement à l'eau des ozonides mentionnées.

Afin d'atteindre une décomposition complète, j'ai dû chauffer les ozonides pendant quelques heures à 60° avec trois à cinq fois leur poids d'eau; chez les ozonides de l'ocimène et de l'allo-ocimène un courant d'un gaz s'est dégagé, qui est absorbé par une solution de potasse caustique et trouble l'eau de chaux; c'est le dioxyde de carbone. Il reste toujours un peu d'une résine jaune, que j'ai analysée après purification dans le cas de l'ocimène:

0.1254 gr. donnèrent 0.2272 gr. CO_2 et 0.0732 gr. H_2O.
Trouvé: C 49.41; H 6.53

Cette substance était probablement présente dans l'ozonide avant le traitement à l'eau; elle a pris naissance de l'ocimène par absorption d'oxygène. Ces résines, qui sont formées très facilement de ces terpènes, sont transformées par ozonisation prolongée en ozonides.

La décomposition de ces ozonides peut être atteinte à la température ordinaire; alors un contact de quatre à cinq jours avec de l'eau suffit.

5. Produits de décomposition de l'ozonide de l'ocimène, obtenus avec de l'eau.

La solution aqueuse, qu'on obtient en chauffant l'ozonide de l'ocimène avec trois fois son poids d'eau, a une couleur jaune d'or et une odeur fraîche, ressemblant celle des fraises. Elle contient des substances très altérables et dont le pouvoir réducteur est très prononcé. Le réactif de

Digitized by Google

Féhling est réduit à la température ordinaire; une solution de phénylhydrazine dans l'acide acétique dilué forme un précipité amorphe. Avec de l'éther et l'acide chromique il se produit une couleur bleue. Toute élévation de température est suivie d'une décomposition, qui se manifeste par une coloration forte, tandis que des résines brunes se déposent bientôt. Quand on éloigne l'eau par distillation sous pression réduite, il reste un sirop, ayant une odeur de sucre brûlé. Le produit de la distillation ne contient ainsi que le résidu des acides. Dans la supposition, que ce sirop contînt le méthylglyoxal polymère, j'ai cherché à en démontrer la présence en faisant usage de la propriété de cette substance, découverte par M.M. Harries et Türk, de se transformer dans le méthylglyoxal monomère, qui bout à une température inférieure à 100° et donne une phénylhydrazone bien cristallisée du point de fusion 145° (v. Pechmann).

En concentrant une quantité assez grande de la solution et en procédant de la manière indiquée, j'obtins quelques gouttes incolores, qui réduisaient le réactif de Féhling à la température ordinaire et donnaient la phénylhydrazone du p. d. f. 145°. Un mélange de cette substance et de la phénylhydrazone du méthylglyoxal, préparé par ozonisation de l'oxyde mésitique selon M.M. Harries et Türk, avait le même p. de f. Ainsi la présence du méthylglyoxal comme produit de décomposition de l'ozonide de l'ocimène était prouvée.

Il n'était pas difficile de démontrer que la même solution des produits de décompositon de l'ozonide de l'ocimène contenait l'acétone. Avec un appareil spécial de distillation on peut obtenir un liquide mobile, qui donne une fraction, ayant le point d'ébullition de l'acétone. En outre j'ai préparé la semicarbazone, qui avait le p. d. f. 187°, tandis que ce dérivé de l'acétone fond à 188°.

Il restait encore à faire des recherches sur une troisième substance, qui était caractérisée par son extrême labilité et

Digitized by Google

son odeur de fraises. Celle-ci se prouvait être la dialdéhyde malonique. Claisen et Ruder ont préparé cette substance; les propriétés n'en sont connues qu'incomplètement. Selon Claisen cet aldéhyde existe seulement dans la

forme énolique: $\begin{array}{l} HC = C - C \begin{cases} O \\ H \end{cases} . \\ \quad\;\; (HO) \;\; H \end{array}$

De tels corps sont caracterisés par des colorations, que prend leur solution aqueuse, quand on y ajoute une solution de perchlorure de fer. Chez les produits de décomposition des ozonides, on n'avait pas encore observé la couleur rouge, qui selon Claisen caractérise l'aldéhyde malonique.

La solution des produits de décomposition de l'ozonide de l'ocimène me donnait une vive coloration rouge avec le perchlorure de fer; de même réagissait le produit d'une distillation sous pression réduite; quand je condensais les produits les plus volatils par un mélange d'acide carbonique solide et d'éther, je retrouvais encore cette réaction chez le liquide condensé. Elle faisait défaut, quand j'oxydais ou chauffais le liquide pendant quelque temps. Le corps, qui produit cette réaction, est donc très volatil et oxydable, ce qui s'accorde avec les propriétés connues de l'aldéhyde malonique. Un dérivé de cet aldéhyde est la semicarbazone, p. d. f. 250°. De la solution des produits de l'ocimène, j'obtenais avec la solution de l'acétate de semicarbazide un précipité qui, après être recristallisé, fondait à 245°. Cette substance est soluble dans de l'acide acétique glacial, tandis que la semicarbazone du méthylglyoxal (p. d. f. 265°), qui pouvait prendre naissance de la même manière, y est insoluble. On ne peut tout de même être de la sorte absolument certain de la présence de l'aldéhyde malonique, mais elle me paraît assez vraisemblable. Enfin je pris deux portions d'ozonide, pour faire une estimation des quantités des produits de décomposition. J'ai traité la première à 20°, la deuxième à 40°—60°. Parce que l'ozonide est débarrassée difficilement du tétrachlorure de carbone, je la plongeai avec le tétra-

Digitized by Google

chlorure adhérent sous trois fois son poids d'eau; le gaz, qui se produisit, passa par un tube, rempli de chlorure de calcium, puis par un tube rempli de chaux sodée et ensuite par un deuxième tube, rempli de chlorure de calcium. Lorsque la production de gaz cessa, j'aspirai un courant d'air à travers les appareils. Puis je filtrai le liquide, je pesai les résines et je séparai le tétrachlorure de carbone avec un entonnoir à robinet. Le filtratum fut distillé sous pression réduite, le récipient fut refroidi avec de l'eau glacée, les vapeurs, qui ne se condensaient pas ici, passèrent par deux longs tubes, que je refroidis avec de l'acide carbonique solide et de l'éther. Dans ces tubes je retrouvai l'acétone avec un peu d'eau, je séchai et rectifiai cette acétone. Je réunis ensuite le résidu et le produit de la distillation, et j'ajoutai une solution d'acétate de semicarbazide à une partie du liquide, afin de déterminer la quantité des aldéhydes libres; de même je déterminai dans une autre partie les quantités d'acide volatil avec les vapeurs d'eau et d'acide non volatil. Le premier est principalement l'acide acétique, le second l'acide malonique très impur. Car, après avoir éloigné du résidu non volatil les produits sirupeux par oxydation avec de l'eau oxygénée, j'obtins finalement des cristaux, fondant à 120°, et ne montrant pas de dépression du point de fusion en mélange avec l'acide malonique, du p. d. f. 132°. Un sel d'argent, préparé de l'acide obtenu, avait à peu près la composition du malonate d'argent. J'ai donc considéré l'acide non volatil comme acide malonique.

Table des quantités des produits de décomposition de l'ozonide de l'ocimène.

Quantité de l'ozonide.		Température de décomposition.	Quantité de l'acétone.	Quantité des aldéhydes libres.	Quantité d'acide volatil.
Décomposée	Inaltérée				
19 gr.	1 gr.	40°—60°	0.6 gr.	< 0.1 gr.	5.65 gr.
19.5 „	2.45 gr.	20°	1.1 gr.	< 0.1 gr.	7 gr.

Digitized by Google

Quantité d'acide non volatil.	Résidu neutre.	Quantité d'acide carbonique.
1.2 gr.	4.65 gr.	0.4 gr.
1.45 gr.	3.25 gr.	1.06 gr.

A en juger par la quantité de l'ozonide restée (résine), l'ozonisation a été poussée plus loin dans le premier cas. Dans ce sens aussi diffèrent les quantités de l'acétone et de l'acide carbonique pour les deux traitements. La nature du reste neutre non-volatil est difficile à déterminer; probablement on a affaire à des aldéhydes polymères. Il importe de constater, que parmi les acides manquent les acides lévulique et oxalique; de même je n'ai pu découvrir aucune trace de l'aldéhyde lévulique.

6. Produits de décomposition de l'ozonide de l'allo-ocimène, obtenus par le traitement à l'eau.

J'ai déjà mentionné, que pendant l'ozonisation de cet hydrocarbure le trioxyméthylène et le peroxyde d'acétone prennent naissance. J'ai traité à l'eau l'ozonide, qui s'était précipitée de la solution. La solution obtenue des produits de décomposition donnait les réactions suivantes: 1° la réaction avec l'éther et l'acide chromique, 2° celle avec le perchlorure de fer, 3° la réaction de Fehling à la température ordinaire. J'obtins une quantité considérable d'acétone, qui d'ailleurs ne bouillait pas tout à fait constamment. Par contre je ne pus constater la présence du méthylglyoxal. Cependant dans la solution se trouva un aldéhyde, volatil avec les vapeurs d'eau. J'en ai obtenu un produit cristallisé à l'aide de la phénylhydrazine. Ce sont des cristaux incolores, fondant à 230°. Analyse:

I. 0.1463 gr. donnèrent 26.75 cm³. d'azote $\begin{matrix} t = 19° \\ B = 762 \text{ m.m.} \end{matrix}$

II. 0.0876 gr. „ 0.2324 gr. CO_2 et 0.0580 gr. H_2O.

Trouvé: C 72.36; H 7.40; N 21.08.

Digitized by Google

Je ne disposais pas d'assez de substance purifiée et je reviendrai sur les propriétés de cette substance, que je ne puis encore identifier avec certitude.

Le résidu sirupeux de la distillation contenait un acide et des aldéhydes polymères. Cet acide semblait être un acide bibasique à en juger d'après la composition du sel d'argent. J'ai obtenu tous ces produits [acide volatil, acide non volatil, résidu neutre, résine, acide carbonique, aldéhyde libre] à peu près dans les mêmes quantités que chez l'ocimène.

Je réussis mieux à isoler un produit déterminé chez les produits de décomposition de l'ozonide de l'allo-ocimène, soluble dans le tétrachlorure de carbone. Je concentrai la solution obtenue sous pression réduite, et distillai le résidu sous 14 m.m., en chauffant au bain d'huile. Je dissolvais le produit de la distillation, un liquide clair, dans de l'eau et en obtins un précipité cristallisé à l'aide de la phénylhydrazine. Apres recristallisation le p. d. f. était 169°, ce qui est selon M. E. Fischer le p. d. f. de la phénylhydrazone de l'acide pyruvique.

Les cristaux étaient solubles dans une goutte de soude caustique, ce qui distingue les phénylhydrazones des acides de celles des aldéhydes. En somme la présence de l'acide pyruvique est certaine.

7. Produits de décomposition de l'ozonide du dihydro-ocimène.

La solution aqueuse des produits de décomposition de cette ozonide (8.5 gr.) donnait la réaction du pyrrol; une dicétone-1-4 était donc présente. Probablement c'est l'aldéhyde lévulique. Je ne pus réduire le réactif de Fehling sans élévation de température; l'addition du perchlorure de fer produisit la coloration rouge déjà mentionnée. L'acétone fut obtenue comme ci-devant. Puis un peu d'aldéhyde malonique peut être présent.

Digitized by Google

Mais le produit principal est un acide non volatil avec les vapeurs d'eau. Après l'éloignement de l'eau et de l'acide acétique, cet acide (3.5 gr.) distilla presque totalement de 148° à 149° sous 14 m.m. de pression. Cette température est exactement celle du point d'ébullition de l'acide lévulique. Après distillation répétée, j'obtins la même substance, cette fois cependant incolore et elle devint solide dans un mélange réfrigérant. Ainsi c'est bien l'acide lévulique. Le rendement de cet acide est excellent.

B. Détermination de la dispersion des hydrocarbures décrits.

L'ocimène possède une réfraction moléculaire qui dépasse la valeur théorique de 1.8; les substances qui possèdent des systèmes conjugués de liaisons doubles montrent en général des déviations selon M. Bauhl. Chez l'allo-ocimène la valeur observée de la réfraction moléculaire dépasse la valeur théorique de 6.31.

Comme une telle déviation n'avait pas encore été constatée auparavant, il était important de déterminer la dispersion de ces hydrocarbures. Du dihydro-ocimène j'avais observé une réfraction normale.

Je distillai et rectifiai les liquides sur le sodium sous pression réduite avant la détermination.

I. Ocimène: $d_4^{21} = 0.7990$; $n(H\alpha) = 1.4809$; $n(H\gamma) = 1.5084$ à 21°

La réfraction moléculaire $\left(\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{P}{d} = M\right)$ devient ainsi:

	$H\alpha$	$H\gamma - H\alpha$ (dispersion)	D
trouvé:	48.47	2.24	48.70
calculé pour $C_{10}H_{16}\overline{\vert\vert}_3$:		1.66	46.94
			1.76

Déviation: 0.58 ou 36 %.

Digitized by Google

II. **Allo-ocimène:** $d\,{}^{21.5}_{4} = 0.8990$; $n(H\alpha) = 1.5320$; $n(H\beta) = 1.5651$; $n(H\gamma) = 1.5806$;

	$H\alpha$	$H\gamma - H\alpha$	D
M trouvé:	55.98	3.78	53.25
calculé pour $C_{10}H_{16}\|^{=}_{2}$:		1.66	46.94
			6.31

Déviation: 2.12 ou 128 %.

III. **Dihydro-ocimène:** $d\,{}^{21}_{4} = 0.7750$; $n(H\alpha) = 1.4500$; $n(H\beta) = 1.4616$; $n(H\gamma) = 1.4700$;

	$H\alpha$	$H\gamma - H\alpha$	D
M trouvé:	47.87	1.79	47.62
calculé pour $C_{10}H_{18}\|^{=}_{2}$:		1.50	47.34
			0.28

Déviation: 0.29 ou 20 %.

CONCLUSIONS.

I. Selon la méthode d'ozonisation de M. C. Harries on peut obtenir de l'ocimène, de l'allo-ocimène et du dihydro-ocimène des ozonides huileuses.

II. La composition des ces ozonides est assez variable. Pendant l'ozonisation de l'ocimène et de l'allo-ocimène le trioxyméthylène et le peroxyde d'acétone prennent naissance.

III. La solution aqueuse des produits de décomposition, obtenue en traitant l'ozonide à l'eau contient dans le cas de l'ocimène: l'acétone, le méthylglyoxal $\left(CH_3-\overset{O}{C}-\underset{H}{\overset{O}{C}}\right)$, l'acide acétique, l'acide malonique, et probablement aussi l'aldéhyde malonique; dans le cas de l'allo-ocimène: l'acétone, l'acide pyruvique, et probablement l'aldéhyde malonique; dans le cas du dihydro-ociméne: l'acétone, l'acide lévulique en quantité consi-

Digitized by Google

dérable, l'acide acétique et probablement aussi l'aldéhyde lévulique et l'aldéhyde malonique.

IV. J'ai déterminé la dispersion moléculaire de ces hydrocarbures et constaté des écarts considérables de la théorie.

Avant de discuter les conséquences théoriques, je veux compléter ces expériences en quelques points.

Août 1908.

Kiel, Laboratoire de chimie organique de l'Université.

Digitized by Google

435

Etudes sur la Bromuration du Toluène II,

PAR *M.M.* A. F. HOLLEMAN et J. J. POLAK,

avec le concours de *M.M.* VAN DER LAAN et EUWES.

INTRODUCTION.

En voulant continuer ses recherches quantitatives sur la bromuration du toluène (voyez ce Rec. **26**, 1), afin d'élucider certains points qui exigeaient encore une étude plus approfondie, M. VAN DER LAAN se heurta à un résultat tout-à-fait inattendu. Quand il répétait une de ses expériences, savoir la bromuration du toluène à 50° dans l'obscurité, il trouvait, qu'il se formait en quatre essais 55.6; 55.5; 57.7 et 57.8 % de bromure de benzyle, tandis qu'il avait obtenu auparavant en moyenne 43.7 % de cette substance.

Il était donc de toute nécessité d'élucider avant tout ce grand écart. M. VAN DER LAAN, ayant quitté le laboratoire, nous continuâmes ses recherches, lorsqu'un mémoire de M.M. BRUNER et DLUSKA (Bull. de l'acad. des sc. de Cracovie, Juillet 1907) jeta un jour tout-à-fait nouveau sur ce phénomène. Ces savants s'étaient occupés à déterminer la vitesse de la réaction entre le brome et le toluène sous diverses circonstances. Voulant déterminer la constante de vitesse aussi bien pour la formation du bromotoluène que pour celle du

Digitized by Google

bromure de benzyle, ils devaient doser la quantité de ces isomères dans le produit de la réaction; alors ils découvrirent, que la proportion. dans laquelle se forment ces isomères, dépend des quantités relatives de toluène et de brome, qui sont mises en réaction, de sorte que la quantité de bromure de benzyle augmente, quand on emploie moins de brome sur une même quantité de toluène.

Les écarts de M. VAN DER LAAN purent trouver par là une explication; car la seule différence entre ses essais antérieurs et les postérieurs était, qu'il avait employé auparavant 3 cM³. de brome sur 50 cM³. de toluène, tandis que plus tard il n'employait que 2.5 cM³. de brome.

Cependant, BRUNER et DLUSKA avaient travaillé sous des circonstances tout autres. Ils avaient scellé à la lampe leurs tubes, contenant le mélange de brome et de toluène, tandis que VAN DER LAAN avait fait tous ses essais en vase ouvert, de sorte que le bromure d'hydrogène formé pouvait s'échapper. Il était possible, que la présence de cette matière dans les essais des dits savants en modifiait considérablement le résultat. Nous résolûmes donc de répéter leurs essais, mais en employant notre méthode d'opérer, c'est-à-dire en vase ouvert, afin de pouvoir constater, que le résultat est vraiment le même, comme les écarts observés par VAN DER LAAN le faisaient déjà soupçonner. Mais pour une autre raison encore des expériences de ce genre nous semblaient utiles M.M. BRUNER et DLUSKA n'avaient constaté le fait nommé qu'à la température de 25°; il était donc nécessaire d'agir encore à une autre température pour connaître son influence sur le phénomène. D'autre part, M. VAN DER LAAN avait constaté pour la proportion d'environ 8 molécules de toluène sur une molécule de brome la parfaite régularité avec laquelle la quantité de bromure de benzyle augmente avec la température. Après la découverte des dits savants il devenait nécessaire de prouver, qu'il en était ainsi encore pour d'autres proportions de toluène et de brome. En étendant ainsi nos connaissances dans deux directions, tout

Digitized by Google

reproche de fortuité — d'ailleurs mal fondé — de nos premiers résultats, exprimée par M. BRUNER [1]), devait disparaître.

Influence de la dilution sur le produit de bromuration du toluène dans l'obscurité.

Toutes les opérations furent exécutées exactement suivant les méthodes décrites dans le mémoire cité de M. VAN DER LAAN; il suffit donc de donner ici simplement les résultats acquis.

L'action du brome sur le toluène fut continuée pendant 3 jours à 50°.0; alors tout le brome libre avait disparu. L'influence de la dilution est très claire:

---

[1]) M. BRUNER, dans le mémoire, cité plus haut, s'était permis de faire quelques remarques malveillantes à propos de la recherche de mon élève M. VAN DER LAAN l. c., qui tentaient à faire croire, qu'elle est de peu de valeur. Je les aurais passées sous silence, si elles avaient été justes, sachant, qu'il est inutile de discuter sur des questions de politesse. Le fait cependant qu'elles sont parfaitement injustes m'oblige de les réfuter.

M. BRUNER dit d'abord, que le dosage exact des bromotoluènes *p* et *o* dans le produit de la réaction ne valait pas du tout la peine, parce qu'il avait déjà présumé, que le rapport de ces isomères ne change que peu avec la température. Je ne crois pas, que les présomptions de M. BRUNER aient une telle valeur, qu'elles rendent inutiles des expériences exactes. Aussi je ne vois pas pourquoi il est moins important de constater, que le rapport *o*:*p* est peu influencé par la température, que de prouver d'autre part, que le rapport bromotoluène: bromure de benzyle en est fortement influencé. Avant les expériences de M. VAN DER LAAN personne n'avait su la constance approximative du premier rapport.

En second lieu, M. BRUNER dit, que les chiffres, obtenus par M. VAN DER LAAN pour l'influence de la température sur le rapport bromure de benzyle: bromotoluène ne sont que des chiffres fortuits (Zufallszahlen), qui n'ont nulle valeur générale. Je réponds, que ces chiffres ont été obtenus dans des expériences strictement comparables entre elles et qu'ils ont donné pour la première fois une idée concise sur l'influence de la température dans cette réaction. Le mémoire présent prouve d'ailleurs, que la chose ne se passe pas autrement, quand la dilution du brome dans le toluène est modifiée; ce que M. BRUNER aurait peut-être aussi pu prévoir et ce qui l'aurait retenu de faire cette remarque. H.

Digitized by Google

Molécules de toluène sur 1 mol. de Br_2.		% de bromure de benzyle dans le produit de la réaction.	Auteur.
Temp. 50°.0	4.26	24.1	Euwes.
	8.00	42.3 [1])	»
	8.47	45.3	»
	10.47	56.2	»
	13.40	67.0	»
	20.60	82.5	Polak.
	28.55	95.3	Euwes.

Nous avons exécuté aussi quelques déterminations de ce genre à la température de 25°, parce que celles que publient Bruner et Dluska l.c. ne sont pas tout-à-fait propres au but proposé; en effet, ils ont cessé leurs expériences (faites dans un autre but, c'est-à-dire pour mesurer la vitesse de la réaction), avant que tout le brome eût disparu; pour cette cause leurs chiffres finals sont trop bas et ne sont donc pas comparables, ni entre eux, ni avec les chiffres trouvés par nous.

Tableau extrait du mémoire de Bruner et Dluska. Temp. 25°.

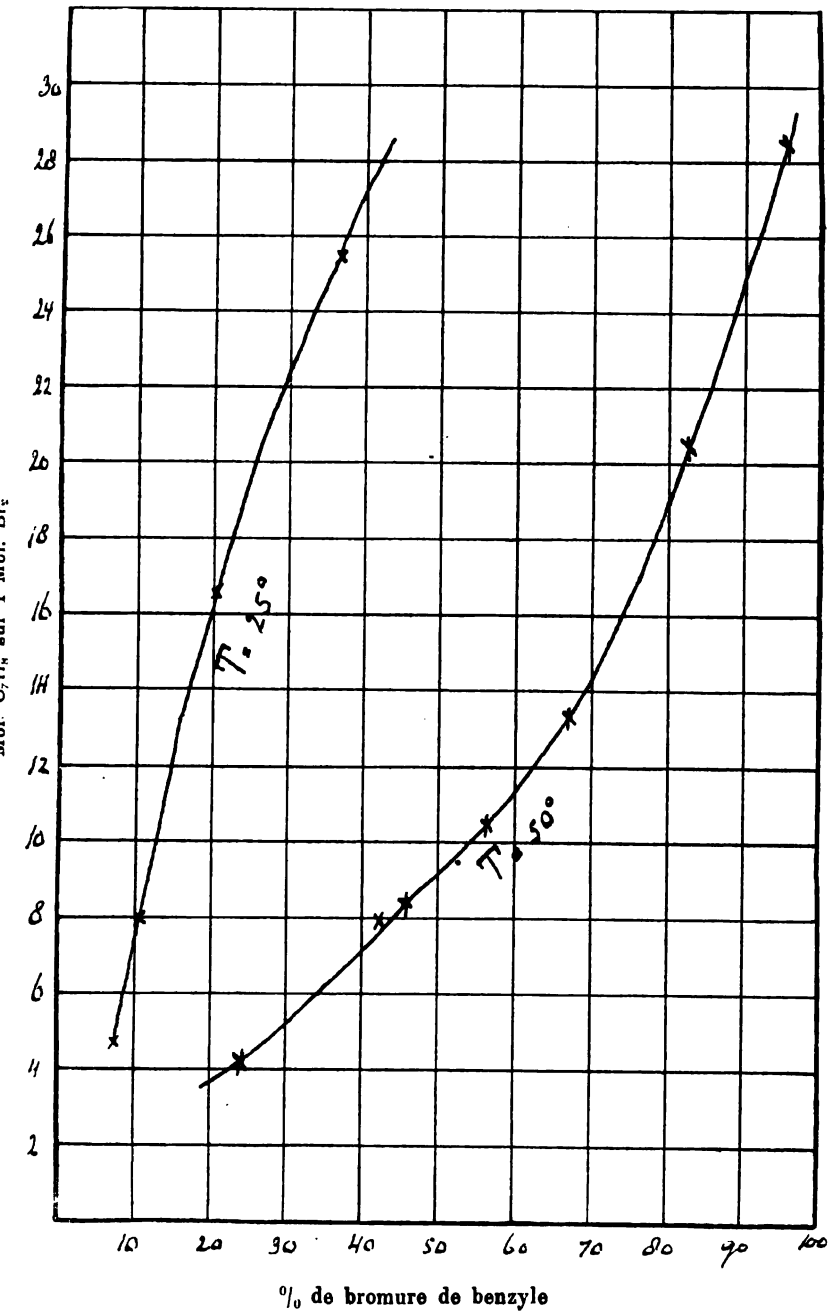
Mol. de toluène sur 1 mol. de Br_2.		% de bromure de benzyle. Auteur.	Mol. de toluène sur 1 mol. de Br_2.	% de bromure de benzyle.	% de brome entré en action.
Temp. 25°	4.7	7.9 Polak	5	2.7	86.1
	8.0	10.6 v. d. Laan	10	10.4	98.8
	16.6	20.1 Polak	15	24.4	94.1
	25.5	36.5 »	25	36.3	90.2
			40	45.6	97.1
			100	42.4	76.1

Nous nous sommes bornés à ces quatre essais à 25°, parce que chacun d'eux coûtait 3 semaines, avant que tout le brome eût disparu.

Une extrapolation des chiffres de Bruner et Dluska jusqu'à 100 % de brome entré en action est trop incertaine, parce qu'ils mentionnent, que l'accuratesse de leurs déterminations ne dépasse pas 3 %. Les chiffres de nos tableaux ci-dessus sont exacts à ± 1 %. Voici la représentation graphique des tableaux à 50° et à 25°.

[1]) V. d. Laan l. c. trouvait 43.7 pour la proportion approximative de 1 mol. de Br_2 sur 8 mol. de toluène.

Digitized by Google



Digitized by Google

Il était intéressant de savoir, si la proportion de l'ortho- et du parabromotoluène dans le produit de la réaction subit aussi l'influence de la dilution, qui est si prononcée pour la proportion bromotoluène: bromure de benzyle. Dans ce but, les deux bromotoluènes furent dosés dans les expériences exécutées à 50° et à 25° pour deux dilutions. En voici les résultats:

Mol. de toluène sur 1 mol. Br_2.		Point de sol. du mélange ortho para.	% de bromotoluène.		
			Ortho.	Para.	Auteur.
Temp. 50°	8.0	1°.2	42.1	57.9	Euwes.
		1°.0	41 8	58.2	v. d. Laan.
	10.47	0°.1	43.7	56.3	Euwes.
Temp. 25°	4.7	2°.4	39.8	60.2	Polak.
	8.0	2°.5	39.7	60.3	v. d. Laan

Il semble donc, qu'il y ait une légère variation, qui est cependant encore moins prononcée que dans le cas du changement de la température.

Influence de la température.

L'influence de la température sur la formation de bromure de benzyle aux mêmes dilutions se manifeste plus clairement, quand on calcule par interpolation les pourcents de ce bromure à 50° pour les proportions de brome et de toluène, qu'on trouve dans le tableau à 25°. Ainsi on trouve:

Mol. de toluène sur 1 mol. Br_2.	% de bromure de benzyle.	
	Temp. 25°.	Temp. 50°.
4.7	7.9	26.2
8.0	10.6	42.3
16.6	20.1	73.9
25.5	36 5	90.5

Digitized by Google

Comme le montre aussi la représentation graphique, il n'y a pas de proportionnalité entre les chiffres des colonnes 2 et 3; cependant le caractère général du phénomène est indépendant de la dilution; une augmentation de la température cause à chaque dilution une augmentation considérable de la quantité de bromure de benzyle.

M. van der Laan avait déterminé antérieurement pour une dilution de 8 mol. de toluène sur 1 mol. de brome l'influence, qu'exerce la température sur la quantité du bromure de benzyle, qui se forme. Par extrapolation il conclut, qu'à partir de 83° il doit se former exclusivement du bromure de benzyle, en remarquant cependant, que l'expérience devait décider si cette extrapolation est permise. Il a donc traité 50 c,M³. de toluène avec environ 2.5 c.M³. de brome comme dans ses expériences antérieures, dans l'obscurité à 84°; en trois essais il a trouvé dans le produit de la réaction:

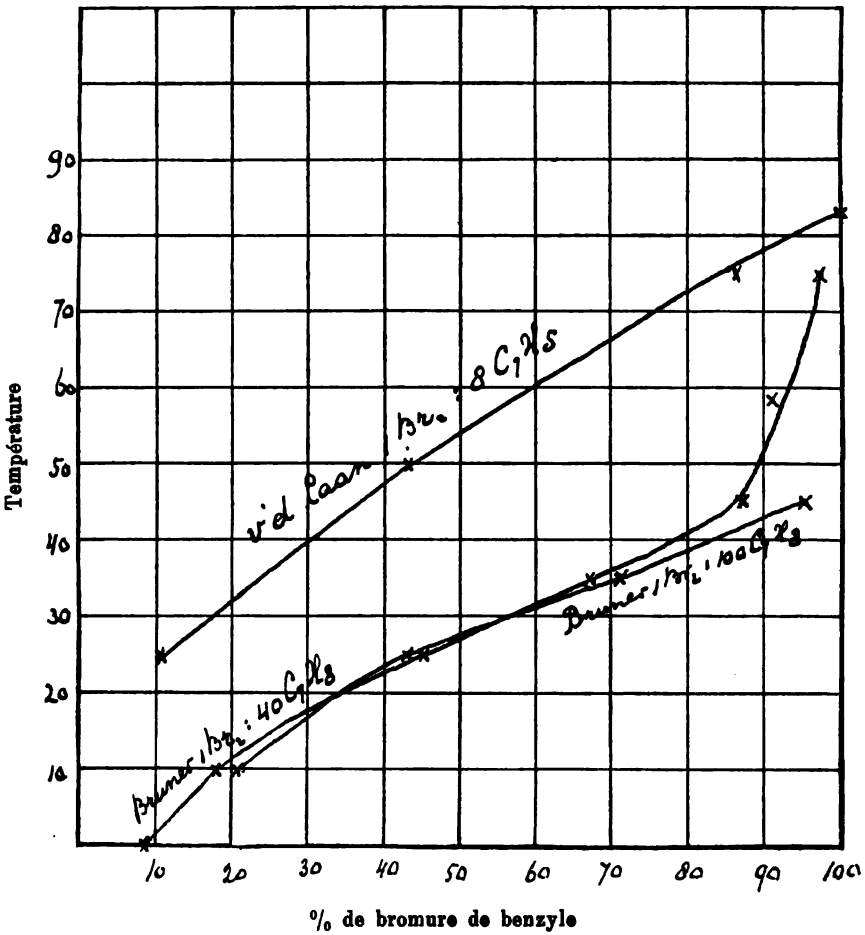
97.0; 101.7; 102.0% de bromure de benzyle

en moyenne donc 100.2%. Les différences assez grandes entre ces analyses doivent être attribuées à ce que la proportion de brome et de toluène n'était pas exactement la même dans ces expériences.

Les résultats acquis par lui sont réunis dans le graphique de la page 442.

Dans le mémoire de Bruner et Dluska, l. c. se trouvent aussi des données pour la relation de la température avec les pourcents de bromure de benzyle formé. Je les ai réunies dans le même graphique. Comme on le voit, la courbe pour Br_2 : toluène = 1 : 100 a le même parcours très régulier que celle de van der Laan pour $Br_2 : C_7H_8 = 1 : 8$, tandis que la courbe de B. et D. pour la dilution 1 : 40 suit un parcours tout autre. On pourrait l'attribuer partiellement à des fautes d'analyse, partiellement à ce que ces chiffres ne sont de nouveau pas strictement comparables ici, parce que la réaction est interrompue avant que tout le brome libre soit consommé; mais nous avouons, que ces explications ne

Digitized by Google



nous suffisent pas tout-à-fait. Il faut donc laisser à M.M. Bruner et Dluska le soin d'éclaircir ce point par de nouveaux essais.

Actions des catalyseurs.

Afin d'éclaircir le résultat remarquable, que la proportion bromure de benzyle: bromotoluène dépend de la concentration avec laquelle le brome agit sur le toluène, on pourrait former l'hypothèse suivante: le produit primaire

Digitized by Google

de la réaction entre le toluène et le brome est le bromure de benzyle. Celui-ci est changé par des catalyseurs comme l'iode, $SbBr_3$, $FeBr_3$, $AlBr_3$ en bromotoluènes. Quand le brome agit en concentration considérable, il agit comme autocatalyseur, formant donc des bromotoluènes, tandis qu'en grande dilution cette autocatalyse est à peu près annulée.

Pour examiner si cette hypothèse peut être admise, M. Euwes a étudié l'action de catalyseurs sur le bromure de benzyle.

1. $FeBr_3$ comme catalyseur.

7.174 gr. de bromure de benzyle furent dissous dans 50 c.M³ de toluène, et l'on ajouta à la solution 0.037 gr. de $FeBr_3$. La solution, dont la température fut maintenue à 50°, se trouva pendant trois jours dans l'obscurité parfaite. La pureté du bromure de benzyle fut constatée par titrage avec une solution alcoolique de nitrate d'argent (voyez le mémoire de M. van der Laan); on trouva 100.5 % et 99.6 % de bromure. La réaction fut étudiée dans le même appareil (Rec. **26**, 34) que ce savant avait déjà employé.

Après ce laps de temps presque tout le brome s'était séparé du bromure de benzyle sous forme d'acide bromhydrique; il ne restait que 0.012 gr. ou 1.3 % de bromure de benzyle inattaqué. Après la distillation du toluène, le matras contenait une huile exempte de brome, qui fut soumise à la distillation fractionnée dans le vide. La plus grande partie passait à 15 m.M. à 159°.5; le point de solidification fut trouvé à environ—30°; le poids spéc. était de 0.9976 à 15°.0. Il nous semblait probable, que nous avions entre les mains le p-benzyltoluène: $C_6H_5 . CH_2 . C_6H_4 . CH_3$. Pour le prouver nous avons préparé une plus grande quantité de ce produit en laissant séjourner un mélange de 250 gr. de toluène, 50 gr. de chlorure de benzyle et 0.380 gr. de $FeCl_3$ pendant 3 jours à 50° dans l'obscurité. Après fractionnement répété 34 gr. d'une fraction furent obtenus,

Digitized by Google

bouillant à 271—272° sous 750.2 m.M. de press. bar., tandis que Zincke trouva pour le p. benzyltoluène 279—280° sans mentionner la pression. En oxydant avec de l'acide chromique (voyez Zincke A. **161**, 93) nous obtînmes de l'acide benzoylbenzoïque $C_6H_5 . CO . C_6H_4 . CO_2H$, point de fusion 194°, après recristallisation dans l'alcool. Par titrage on trouva:

0.1890 gr. exigèrent 8.39 cM³. de potasse 0.1 normale pour la neutralisation.
0.1890 „ „ 8.26 „ „ „ „ „ „ „ „
Poids moléculaire trouvé: 225 et 227.
Calculé: 226.

Le fer comme catalyseur ne change donc pas le bromure ou le chlorure de benzyle en des bromo- ou chlorotoluènes, mais il agit comme condensateur. On ne peut donc pas admettre, que dans la bromuration du toluène en présence du fer le bromure de benzyle soit un produit intérmédiaire; le produit, obtenu dans l'action de 50 cM³. de toluène, 3 cM³. de brome et 0.064 gr. Fe à 50° dans l'obscurité, contenait 46.9 % de brome (calculé pour C_7H_7Br 46.78), et était tout-à-fait exempt de bromure de benzyle. Sous l'influence du fer, la substitution dans le noyau est donc la réaction primaire.

2. Bromure d'antimoine comme catalyseur.

On fit réagir 21.834 gr. de bromure de benzyle et 100 c.M³. de toluène sur 5.940 gr. de bromure d'antimoine à 50° dans l'obscurité pendant 3 jours. 20.736 gr. du bromure organique ne furent pas attaqués; donc seulement 5 % ont disparu. Après éloignement du $SbBr_3$ et du bromure de benzyle (par la diméthylaniline, voyez ce Rec. **26**, 26) il resta un liquide, qui ne se solidifia pas à —50° et dont le dosage de brome donna le résultat suivant: 0.177 gr. donnèrent 0.212 gr. AgBr ou 50.9 % de Br, tandis qu'on calcule pour C_7H_7Br 46.78 de Br. Il s'est donc formé des produits contenant plus de brome. Leur petite quantité

Digitized by Google

rendait impossible une étude plus détaillée. Le $SbBr_3$ n'est donc non plus capable de changer le bromure de benzyle en bromotoluène.

3. Action du brome même.

Il était toutefois possible, que le brome seul eût le pouvoir de faire cette transformation, que les autres catalyseurs ne sont pas capables de réaliser. Dans le but de vérifier cette idée, M. Euwes a mélangé 4.169 gr. de bromure de benzyle, 50 c.M³. de toluène et 1.3 c.M³. de brome à 50° dans l'obscurité. Après trois jours, quand le brome avait disparu, il s'était formé 4.207 gr. de C_7H_7Br (bromotoluène + bromure de benzyle) La quantité totale de bromure de benzyle fut évaluée à 7.405 gr. Il s'était donc formé $7.405 - 4.169 = 3.236$ gr. de ce corps. Le C_7H_7Br formé dans la réaction contenait donc $\frac{3.236}{4.207} \times 100 = 79.3\,\%$ de bromure de benzyle. Or, les expériences décrites plus haut sur l'influence de la concentration indiquent pour une relation de 1 mol. de brome sur 20 mol. de toluène (employée dans cette réaction) environ 81 % de bromure de benzyle. La quantité de cette combinaison, ajoutée auparavant, n'a donc subi aucun changement.

Ayant prouvé dans ce qui précède, que l'hypothèse de l'autocatalyse ne peut pas expliquer la variation du rapport bromure de benzyle: bromotoluène avec la dilution, il faut examiner, si d'autres hypothèses sont capables d'en rendre compte.

1. M. Bruner l. c. (p. 718) a émis l'hypothèse, que la substitution dans le noyau est causée par une autre matière que celle dans la chaîne latérale. En l'admettant, on peut faire plusieurs suppositions sur la nature des substances,

Digitized by Google

qui causent la substitution d'une part ou d'autre. M. Bruner suppose, que ce sont les molécules Br_2, qui causent la substitution dans le groupe CH_3, tandis que le noyau est substitué par des atomes ou ions de brome.

2. M. Bancroft, Journ. physical chemistry 12, 439, suppose une scission de la molécule de brome suivant l'équilibre $Br_2 \rightleftharpoons Br^+ + Br^-$ et admet encore l'existence de l'équilibre $Br_2 . Br^+ \rightleftharpoons Br_2 + Br^+$; il réussit ainsi à expliquer l'influence de la dilution, de la température et des catalyseurs en admettant de plus quelques hypothèses concernant l'influence de ces agents sur la dissociation de Br_2 et de $Br_2 . Br^+$; cependant aucune de ces nombreuses hypothèses n'est appuyée d'autre part de données expérimentales.

Outre sur des considérations théoriques plus ou moins vraisemblables, aussi bien M. Bruner que M. Bancroft fondent leur opinion, que ce sont les atomes ou ions de brome qui attaquent le noyau, sur des expériences de M.M. J. B. Cohen, Dawson et Crosland, Soc. 87, 1034 (1905). Ces savants versèrent une couche de toluène sur de l'acide chlorhydrique concentré, et firent bouillir le mélange sur un bain de sable, pendant que l'acide fut traité avec un courant électrique. Ils observèrent ainsi, que le chlore à l'état naissant, développé électrolytiquement, n'attaque que le noyau, de sorte qu'il ne se forme de cette manière que des chlorotoluènes et point de chlorure de benzyle. D'autre part, en introduisant du chlore ordinaire dans le mélange bouillant de toluène et d'acide chlorhydrique concentré, ils obtinrent dans une réaction plus lente de grandes quantités de chlorure de benzyle, comme toujours quand le toluène à l'ébullition est attaqué par le chlore.

Il nous semblait qu'une tout-autre explication doit être

Digitized by Google

donnée de ces résultats, que d'admettre que ce chlore électrolytique contient des atomes de chlore et que ce sont eux, qui attaquent exclusivement le noyau. Car outre le chlore, il se développe aussi de l'hydrogène dans l'électrolyse de l'acide chlorhydrique. Cet hydrogène à l'état naissant doit réduire le chlorure de benzyle, qui s'est formé. Le toluène régénéré ainsi est attaqué de nouveau par le chlore avec formation de chlorotoluènes beaucoup plus difficiles à réduire d'une part et de chlorure de benzyle facilement réductible d'autre part, etc. jusqu'à ce que tout le toluène soit converti en chlorotoluènes. Mais encore, la lecture soigneuse de leur mémoire fait naître des doutes, si en réalité leur produit de réaction n'avait pas contenu de chlorure de benzyle, parce que leur méthode de recherche, l'oxydation du produit de réaction, et la séparation des acides chlorobenzoïques formés, peut facilement causer des erreurs. En effet, ils divisèrent leur produit de réaction par distillation fractionnée en deux parties, l'une bouillantde 150—155°, l'autre — étant le résidu — d'un point d'ébullition plus haut. Ce résidu devait contenir le chlorure de benzyle, s'il était présent (point d'ébullition 176°). Or, tandis que l'oxydation de la fraction 150—155° donnait des acides d'un point de fusion de 214—225° ou de 208—226°, l'oxydation du résidu en donnait d'un point de fusion de 128—170° ou de 115—175°; l'infériorité de ces points de fusion pouvait être causée par la présence d'acide benzoïque, provenant de chlorure de benzyle.

Il nous semblait donc nécessaire de répéter les expériences des dits savants; mais en étudiant la bromuration du toluène, nous avons employé l'acide bromhydrique concentré au lieu de l'acide chlorhydrique. Nous avons donc introduit dans un matras à trois cols, comme ils le décrivent, 150 c.M.^{3} d'acide bromhydrique de 48 $^0/_0$ et 50 c.M.^{3} de toluène. Un courant de 2.3 ampère passait par l'acide bouillant pendant deux heures. L'appareil se trouvait exposé à la lumière diffuse. Après ce temps, la

Digitized by Google

couche surnageante fut lavée soigneusement jusqu'à ce que l'eau ne donnât plus la moindre opalisation avec du nitrate d'argent. En la mêlant ensuite avec une solution alcoolique de ce nitrate un précipité abondant de AgBr se formait, indiquant la formation d'une quantité considérable de bromure de benzyle.

Le même résultat fut acquis, quand la cathode fut placée dans un vase poreux contenant seulement de l'acide bromhydrique. Pour prouver d'autre part, que le bromure de benzyle est réduit par l'hydrogène électrolytique, nous avons mis la cathode dans un vase poreux contenant de l'acide sulfurique dilué et quelques c.M.^{3} de bromure de benzyle; ce vase fut placé dans un cristallisoir contenant aussi cet acide et l'anode. Pendant 2 heures nous fîmes passer un courant électrique de 2 ampères. Après ce temps 'acide dans le vase poreux fut soigneusement séparé du bromure de benzyle et donnait alors un précipité léger avec du nitrate d'argent, indiquant donc la réduction du bromure de benzyle. Cependant cette réduction est si lente, qu'elle ne peut pas empêcher la formation de bromure de benzyle dans les expériences de Cohen et Dawson.

Il est donc prouvé par ces expériences, que le seul argument expérimental pour l'hypothèse en question ne peut être utilisé. D'ailleurs, des arguments de nature théorique peuvent aussi être cités contre elle.

Une hypothèse qui aura quelque valeur devra non seulement expliquer la cause de la substitution dans le noyau ou dans la chaîne latérale, mais aussi l'influence qu'exercent la température et la dilution sur la nature du produit de la réaction. Or, l'hypothèse de M. Bruner ne satisfait pas à cette dernière condition. En effet, elle peut être représentée par les équations suivantes:

$$C_6H_5 . CH_3 + \underset{\text{atomes}}{2\,Br} = Br\,C_6\,H_4 . CH_3 + HBr;$$

$$C_6\,H_5 . CH_3 + \underset{\text{molécule}}{Br_2} = C_6\,H_5 . CH_2\,Br + HBr.$$

En outre, on a $Br_2 \rightleftarrows 2\,Br$.

Digitized by Google

Posons maintenant la concentration des atomes de brome C_1, celle des molécules de brome C_2 et les vitesses des deux réactions V_1 et V_2; on aura

$$V_1 = K_1 C_1^2; \; V_2 = K_2 C_2 \text{ et } C_1^2 = K_3 C_2$$

quand les K sont les constantes de vitesse de ces réactions et quand on admet que la quantité du toluène est assez grande pour rendre la concentration constante. Il suit de ces équations

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{K_1 K_3}{K_2}$$

ce qui indique que le rapport dans lequel le bromotoluène et le bromure de benzyle se forment doit être constant, qu'il ne varie donc pas avec la concentration.

C'est en effet ce que M. Bruner a trouvé pour des dilutions du brome au delà de 1 mol. de brome sur 40 mol. de toluène. Quand on observe que pour des concentrations en brome plus fortes, ces équations ne peuvent plus être utilisées, on ne fait en somme autre chose que de renoncer à l'explication des phénomènes observés par l'hypothèse émise. Il faut ajouter de nouvelles hypothèses pour se tirer des difficultés, comme M. Bancroft l'a déjà fait; mais il nous semble, qu'une telle accumulation d'hypothèses, quoiqu'elles aient une certaine vraisemblance, ne peut plus avoir la prétention de présenter une explication des données expérimentales.

3. On pourrait encore admettre, que des combinaisons HBr_n attaquent le noyau benzénique, tandis que les molécules de brome libre se jettent sur la chaîne latérale. D'abord, l'existence de telles combinaisons a été démontrée plusieurs fois, spécialement en des solutions aqueuses. Il est un fait bien connu, que l'addition d'acide bromhydrique à une solution aqueuse de brome diminue de beaucoup la tension de vapeur du brome, tandis que la couleur devient beaucoup plus claire. Aussi, la solubilité des halogènes dans de l'eau est fort augmentée

Digitized by Google

par la présence des acides halogénohydriques. Roloff (Ph. Ch. 13, 341) prouvait par l'extraction d'une solution aqueuse de $KBr + Br_2$ avec du sulfure de carbone, que ces deux matières se combinent à KBr_3; et le résultat était le même, quand il substituait KBr par HBr.

Quant à l'action de ces combinaisons HBr_n, Bugarski (Ph. Ch. 38, 561) en étudiant l'action du brome sur l'alcool éthylique aboutit au résultat, que HBr_n est sans action, tandis que seulement le brome resté libre agit.

Richards et Stull étudièrent l'action du brome sur des solutions aqueuses d'acide oxalique. Ils observèrent, que cette action se ralentit beaucoup dans son parcours, ce qu'ils expliquent par l'hypothèse, que l'acide bromhydrique, qui se forme, lie partiellement le brome et en empêche l'action sur l'acide oxalique. Cependant, dans tous ces cas on a eu affaire avec de solution aqueuses; il serait possible que l'anion Br′ se combine avec du brome, mais pas HBr lui même. En effet, M. Büchner et Melle Karsten [1]) viennent de démontrer que la courbe de fusion du systéme $HBr + Br_2$ ne donne aucune indice pour l'existence de combinaisons HBr_n. Cependant, en admettant qu'en solution toluénique il existe encore des combinaisons de HBr et de brome, les faits observés semblent s'expliquer d'une façon toute naturelle; car la supposition que de telles combinaisons HBr_n sont dissociées soit par la chaleur, soit par dilution est tout-à-fait vraisemblable; par l'action de la chaleur, aussi bien que par celle de la dilution le brome libre augmente alors et en même temps la substitution dans la chaîne latérale devient de plus en plus prépondérante.

Quoiqu'il en soit, nous nous sommes convaincus, qu'en effet l'action de l'acide bromhydrique sur le mode de substitution est très grande. Parce que cet acide ne se dissout que peu dans le toluène, nous nous sommes servis de sa solution, saturée à température ordinaire, dans l'acide

---

[1]) Versl. Kon. Acad. v. W. décembre 1905.

Digitized by Google

acétique glacial. Pour éliminer l'influence de ce dernier acide lui-même, nous avons bromuré aussi le toluène dans l'acide acétique sans acide bromhydrique.

Voici les expériences:

1. A température ordinaire 25 c.M³. de toluène, 100 c.M³. d'acide acétique-bromhydrique et 1.5 c.M³. de brome furent mêlés. Tandis que le brome, mêlé avec le toluène seul, a disparu dans quelques minutes, quand le matras est exposé à la lumière, la couleur du brome était encore intensive après une semaine, quoique le matras contenant le mélange acétique fût exposé autant que possible à la pleine lumière solaire.

2. Le même essai, mais sans acide bromhydrique, montrait qu'encore dans ce cas la réaction était beaucoup retardée, car quoiqu' après une exposition de deux heures à la lumière solaire intense la couleur du brome était beaucoup amoindrie, elle était encore assez intense après une semaine.

3. 25 c.M³. de toluène, 100 c.M³. d'acide acétique-bromhydrique et 1.5 c.M³. de brome, formant un liquide homogène, furent scellés dans un matras de Würtz et chauffés sur le bain marie bouillant dans la lumière solaire. Après six heures, la couleur était jaune clair; elle persistait en prolongeant la durée de la chauffe. La liqueur fut versée dans de l'eau, lavée soigneusement jusqu'à ce que l'eau de lavage ne donnât plus la moindre opalescence avec du nitrate d'argent. La couleur ne disparut point par un lavage avec une solution de thiosulfate; elle n'était donc pas causée par le brome. Dans une partie aliquote le bromure de benzyle fut dosé de la manière ordinaire avec une solution alcoolique de nitrate d'argent. Trouvé 13 % de bromure de benzyle.

4. Le même essai que 3, sauf que les 100 c.M³. d'acide acétique-bromhydrique furent substitués par 100 c.M³. d'acide acétique glacial. Après 8 heures la couleur était jaune-clair; ici encore tout le brome était entré en reaction. Bromure de benzyle 68 %. Nous voyons donc, que la présence d'une grande quantité d'acide bromhydrique ralentit énormément

Digitized by Google

la formation du bromure de benzyle car même dans la lumière solaire il ne se forme que 13 % de ce bromure au lieu de 100 %. Observons encore que l'acide acétique n'est pas attaqué par le brome dans ces circontances.

5. Nous avons encore fait l'essai suivant dans l'obscurité. 80 c.M³. d'acide acétique-bromhydrique, 20 c.M³. de toluène et 1.3 c.M³. de brome furent scellés dans un matras de Würtz, enduit de laque noire. Après 6 jours de chauffage à 49° dans un thermostat le matras s'ouvrit avec pression. La couleur du liquide était jaune très clair; elle ne disparut point avec du thiosulfate. Trouvé 4 % de bromure de benzyle tandisque sans acide acétique-bromhydrique il se forme 41 %.

Ces essais corroborent donc l'hypothèse émise, du moins du côté qualitatif.

L'action de l'acide acétique seul peut être attribuée à ce que tout l'acide bromhydrique, qui se forme dans la réaction, reste dissous et peut donc se combiner avec le brome encore présent. De la même manière on peut expliquer l'essai de M.M. Bruner et Dluska l.c., qui trouvèrent, que la formation du bromure de benzyle est fort amoindrie en solution nitrobenzénique; or, le nitrobenzène dissout aussi assez facilement l'acide bromhydrique.

Aussi l'action des catalyseurs devient plus claire. Il est bien vraisemblable, que Fe, Al, Sb, etc. peuvent former encore des halogénides plus riches en halogène que FeX_3, AlX_3, SbX_3, (X = halogène), qui attaquent exclusivement le noyau. Seulement, parce qu'ils agissent déjà en quantités fort petites (voyez le mémoire de M. van der Laan), il faut supposer qu'ils exercent en même temps une action accélératrice trés forte.

Cependant, il y a encore bien des difficultés. D'abord on a la formatien presque exclusive de bromotoluènes à basse température. Il suit de l'hypothèse, que le brome et le

Digitized by Google

toluène doivent agir d'abord pour former un peu de bromure de benzyle; alors le HBr formé peut se combiner avec le brome libre et le polybromure attaque ensuite le noyau. Puisque la quantité de bromure de benzyle formé est presque nulle, tandis que d'autre part la concentration du brome libre doit être considérable dans la première partie du procès, il faut émettre encore l'hypothèse, que la vitesse de formation du bromure de benzyle est beaucoup plus petite que celle des bromotoluènes. Mais alors, pour expliquer la formation prépondérante de ce bromure à des températures plus hautes, il faut supposer ou bien que la proportion de ces vitesses se modifie considérablement avec la température, ou bien que la dissociation du polybromure devient presque totale, ou en troisième lieu, que ces deux causes agissent en même temps. Il faut donc faire encore quelques hypothèses auxiliaires fort difficiles à vérifier; par là l'hypothèse primitive perd beaucoup de sa valeur. De plus, nous avons essayé à exprimer dans une formule mathématique l'influence des polybromures sur la marche de la réaction; en effet, on peut y exprimer assez facilement, que le rapport des vitesses de réaction des bromotoluènes d'une part et du bromure de benzyle d'autre part dépend des concentrations du brome et de l'acide bromhydrique; mais la vérification de cette formule échoua sur le manque de connaissances exactes de la dissociation de ces polybromures.

RESUMÉ.

1. L'influence de la dilution sur le rapport bromotoluènes: bromure de benzyle est démontrée pour les températures de 25° et de 50°.
2. L'influence de la température sur ce rapport est étudiée de nouveau (voyez le mémoire de M. Van der Laan).
3. L'action de divers catalyseurs est étudiée surtout dans le but de savoir, s'ils sont capables de convertir le bromure de benzyle en bromotoluènes. Une telle conversion n'a pas lieu.

Digitized by Google

4. L'hypothèse de M.M. Bruner et Dluska et de M. Bancroft, que ce sont les atomes ou ions de brome, qui substituent le noyau, tandis que les molécules de brome attaquent la chaîne latérale, n'est pas soutenable.
5. L'influence considérable qu'exerce l'acide bromhydrique sur le rapport nommé est démontrée.
6. Il est démontré, que l'hypothèse, suivant laquelle le noyau est attaqué par des molécules HBr_n, tandis que la chaîne latérale l'est par les molécules de brome, a quelque vraisemblance; cependant un nombre de difficultés doivent ncore être levées, avant qu'elle puisse servir à expliquer les phénomènes observés.

Amsterdam, Octobre 1908.

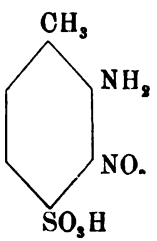
Lab. de chimie organique de l'Université.

Digitized by Google

Sur la préparation du 2-chloro-3-nitrotoluène,

PAR *M.* A. F. HOLLEMAN.

Pour préparer ce corps, il faut d'abord se procurer la 3-nitro-2-toluidine. LELLMANN et WÜRTHNER, A. **228**, 240, ont obtenu ce dernier corps par la nitration de l'acéto-*o*-toluide; mais le groupe nitro se place surtout en 5, de sorte que le rendement du produit désiré est minime. Plus tard NIETZKI et POLLINI, B. **23**, 138, ont obtenu la 3-nitro *o*-toluidine par une méthode qui fut améliorée par GNEHM et BLUMER (A. **304**, 103). Ils introduisent le groupe sulfonique dans l'ortho-acétotoluide et nitrent ensuite l'acide sulfonique; ainsi ils obtiennent



dont le groupe sulfonique est ensuite éliminé. M. VAN DEN AREND obtint cependant dans mon laboratoire un rendement fort peu satisfaisant en suivant cette méthode, savoir 0.5—1 gr. de nitrotoluidine, en employant 20 gr. d'acéto-orthotoluide.

Digitized by Google

Beaucoup plus avantageuse est la méthode décrite par Reverdin et Crépieux, B. 33, 2497. L'ortho-acétotoluide est nitrée suivant eux par un mélange d'acide acétique glacial et d'acide nitrique fumant; le produit brut de cette nitration est chauffé avec de l'acide chlorhydrique à un réfrigérant ascendant, afin d'éliminer le groupe acétyle. Quand on traite ensuite cette liqueur acide avec de la vapeur d'eau, c'est seulement la nitrotoluidine $CH_3, NH_2, NO_2 = 1, 2, 3$, qui passe, tandis que l'isomère 1, 2, 5, qui s'est formé aussi, reste dans le matras. Comme ces savants nous avons obtenu de 15 gr. d'acéto-orthotoluide 5.3 gr. de nitrotoluidine 1, 2, 3.

Wynne et Greeves ont converti cette nitrotoluidine en chloronitrotoluène; ils obtinrent de 13.5 gr. d'amine 6 gr. d'une liqueur, avec un point d'ébullition de 265° à 760 m.M. En diazotant de la manière décrite ici, le rendement est sensiblement plus grand. 7.6 gr. de nitrotoluidine sont dissous dans 100 c.M³. d'acide acétique glacial et 20 c.M³. d'acide chlorhydrique de 39 %. En refroidissant avec de la glace on ajoute à la solution 7 gr. de nitrite de sodium dissous dans un peu d'eau. En attendant on fait bouillir un mélange de 6.2 gr. de $CuSO_4 . 5 aq$, 11.2 gr. de KCl, 40 gr. d'eau, 5.5 gr. d'acide sulfurique de 96 %, 10 gr. de limaille de cuivre et 5 c.M³. d'acide chlorhydrique de 39 % jusqu'à décoloration complète. La solution diazotée est alors ajoutée à ce mélange. Quand le dégagement d'azote a cessé, on distille dans un courant de vapeur d'eau; l'huile qui passe est dissoute dans du benzène, cette solution est séchée; ensuite le benzène est distillé. Le résidu est distillé dans le vide. On obtient ainsi une huile jaune clair, qui se prend complètement en une masse de grands cristaux qui fondent d'abord à 17°, mais dont le point de fusion peut être élevé à 21°.5 en les fondant partiellement et en les essorant ensuite à la trompe. Le rendement en produit distillé est de 84 % de la théorie. Le dosage de chlore donna le résultat suivant:

Digitized by Google

0.1565 gr. donnèrent 0.1318 gr. de AgCl;
Cl Trouvé: 20.83,
Calculé: 20.70 pour $CH_3 . Cl . NO_2 . C_6H_3$.

Quand on fond ce 2-chloro-3-nitrotoluène et quand on le laisse ensuite en repos pendant quelques jours à la température ambiante, on l'obtient en cristaux de plusieurs centimètres de longueur.

Amsterdam, Août 1908.

Lab. de chim. org. de l'Univ.

Digitized by Google

Sur une méthode pour doser de petites quantités d'impuretés dans l'orthotoluidine et dans l'orthonitrotoluène

PAR M. A. F. HOLLEMAN.

Dans son travail sur l'action du brome sur le toluène [1]), M. VAN DER LAAN avait besoin d'orthobromotoluène, absolument exempt de son isomère para. Il le prépara en partant d'une *o*-toluidine parfaitement pure, qu'il obtint comme il l'a décrit l.c. par cristallisation de son oxalate.

L'observation qu'une quantité de 2 $^0/_0$ d'aniline ou de *p*-toluidine, ajoutée à de l'orthotoluidine pure, peut être très facilement démontree par l'abaissement du point de solidification de l'acéto-*o*-toluidide, m'engagea à étudier un peu plus en détail la possibilité de découvrir par cette voie de petites quantités d'impuretés dans l'orthotoluidine, étude dont j'ai publié les résultats dans les comptes rendus de l'acad. roy. des Sc. d'Amsterdam, Tome 13[1], 398 [1904]. Ayant fait depuis ce temps quelques autres applications de la méthode, publiée l.c., je donne ici un aperçu de cette méthode elle-même et de ses applications.

Comme elle est basée sur l'abaissement du point de solidification de l'orthoacétotoluide en y ajoutant l'isomère para, il faut d'abord déterminer cet abaissement pour des quantités connues de cet isomère; les valeurs observées sont réunies dans le petit tableau ci-dessous:

---

[1]) Ce Rec. 26, 1.

Digitized by Google

teneur en para en %	point de sol.
0	109.15
1.12	108.45
2.42	107.75
9.58	103.2
13.6	100.8

Que 109.15 est réellement le point de solidification de l'ortho-acétotoluide pur fut prouvé par une nouvelle cristallisation de l'oxalate correspondant. En regagnant la toluidine et en la convertissant dans son dérivé acétylé, le point de sol. de ce dérivé n'avait pas changé.

Voici la déscription de la méthode que j'employai pour doser la teneur en *p*-toluidine dans l'orthotoluidine.

25.2 Gr. d'acide oxalique ($^1/_5$ mol.) sont dissous dans 1 L. d'eau chaude. On ajoute lentement à la liqueur 42.8 gr. de la toluidine [$^2/_5$ mol.]. En refroidissant, l'oxalate de toluidine se sépare; le ballon est mis dans de l'eau glacée pour augmenter la cristallisation. Quand il a pris la température d'environ 0°, les cristaux sont essorés fortement à la trompe et lavés une fois avec un peu d'eau. La toluidine est alors regagnée aussi bien des cristaux que de la liqueur-mère en y ajoutant une lessive de soude caustique, et en faisant passer ensuite un courant de vapeur d'eau. Pour éviter des pertes, il est nécessaire d'extraire le distillat aqueux deux fois avec de l'éther, après en avoir séparé la toluidine non dissoute par un entonnoir à robinet. Ensuite une partie de la toluidine regagnée, aussi bien des cristaux que de la liqueur-mère, est transformée séparément en son dérivé acétylé en y ajoutant par gramme de substance 2 c.M.^{3} d'acide acétique glacial et 1 c.M.^{3} d'anhydride acétique. On évapore au bain-marie et on distille le résidu dans le vide; tout passe sauf un très petit résidu noir. Alors, le point de solidification des deux portions de l'acétotoluide est déterminé, et on en déduit la quantité de *p*-toluidine.

Digitized by Google

Voici les résultats obtenus avec deux échantillons du commerce, dits chimiquement purs.

I. Regagné des cristaux 31.0 gr.; de la liqueur-mère 10.2 gr.; en somme 41.2 gr., tandis que 42.8 gr. ont été employés.

Point de sol. du dérivé acétylé gagné des cristaux.... 109.15. Il était donc pur.

Point de sol. du dérivé acétylé gagné de la liqueur mère.... 107.15, correspondant à 3.6 % de p-toluidine ou 0.37 gr. dans les 10.2 gr. L'échantillon contenait donc $\frac{0.37 \times 100}{41.2} = 0.9$ % d'impuretés.

II. Regagné des cristaux 30.5 gr.; de la liqueur-mère 11.2; en somme 41.7, tandis que 42.8 gr. ont été employés.

Point de sol. du dérivé acétylé gagné des cristaux.... 108°.45; il contenait donc encore 1.1 % ou 0.34 gr. d'impuretés.

Point de sol. du dérivé acétylé gagné de la liqueur-mère.... 101°.9, correspondant avec 12.1 % ou 1.36 gr. de l'isomère para. En totalité $1.36 + 0.34 = 1.70$ gr. ou 4.1 %.

Quand la teneur en para dépasse 1 à 2 %, on peut abréger la méthode en convertissant la toluidine telle quelle en son dérivé acetylé et en déterminant son point de sol., parce qu'alors son abaissement est assez considérable pour être mesuré avec une exactitude suffisante. En effet, avec quelque expérience on atteint facilement une détermination de ce point à 0°.1 ou à 0°.2 près. Un abaissement de 0°.2 accuse une teneur en para de 0.32 %.

Parce que la liqueur-mère contient environ $^1/_4$ de la quantité totale, mise en oeuvre, la concentration de l'isomère para y est donc quadruplée, ce qui est cause que la limite déterminable devient 4 fois plus petite et atteint donc 0.08 %; cette limite se réduit à 0.04 % si la détermination a été exacte à 0°.1 près.

Dans ce qui précède, j'ai supposé que l'impureté, contenue dans l'orthotoluidine, consiste en l'isomère para. En effet, c'est ce corps qui est le plus difficile à éloigner dans la

Digitized by Google

préparation de l'orthotoluidine. On pourrait penser que la détermination du point eutectique du mélange de *p*- et d'*o*-acétotoluide peut donner ici des renseignements sur la nature de l'impureté. Car quand celle-ci consiste en effet en *p* toluidine, le point eutectique du produit acétylé doit se confondre avec celui du système o- + *p*-acétotoluide; au contraire quand ce point est trouvé plus bas, l'impureté doit être d'autre nature. Je n'ai pourtant pas réussi à déterminer le point eutectique du système nommé avec assez de précision pour pouvoir appliquer la méthode que je viens d'indiquer.

L'usine de Meister, Lucius et Brüning à Hoechst prépare depuis quelques années de l'orthonitrotoluène d'une pureté remarquable. Le mélange brut des nitrotoluènes, comme il résulte de la nitration du toluène, est délivré d'abord par congélation et distillation de la plus grande partie de l'isomère para qu'il contient. Quand le résidu n'a plus qu'une teneur de quelques pourcents en para, l'ortho en est isolé à son tour à l'état pur par congélation. La dite maison eut l'obligeance de mettre à ma disposition, sur ma demande, 200 gr. de leur préparation, afin de déterminer la petite quantité de l'isomère para qu'elle put encore contenir [1]).

Dans ce but cet *o*-nitrotoluène fut réduit en portions de 40 gr. en les mettant en contact avec 800 c.M³. d'eau et 70 gr. de limaille de fer, et en introduisant quelques fois 10 c.M³. d'acide chlorhydrique dans le ballon, dont le contenu fut agité mécaniquement. 42.8 Gr. de la toluidine obtenue ainsi furent convertis en oxalate. Point de sol. de l'acétotoluide, obtenu des cristaux d'oxalate: 109°.0, accusant 0.24 % dans 30 gr. = 0.072 gr. Point de sol. de l'acétotoluide, gagné des eaux mères, 108°.1, accusant dans la quantité de toluidine contenue dans ces eaux-mères 1.6 %

---

[1]) Chem. Weekblad 2, 553 [1905].

Digitized by Google

de para; donc $\frac{1.6 \times 11}{100} = 0.176$; en somme $0.176 + 0.072 =$ 0.248 gr. ou 0.58 %.

Plus tard, M. Van den Arend ayant besoin dans une autre recherche d'orthonitrotoluène absolument exempt de son isomère para, je m'adressai de nouveau à l'usine nommée, la priant de vouloir me céder une préparation de leur orthonitrotoluène, mais purifiée par congélation deux fois répétée. La maison eut l'obligeance de mettre de nouveau à ma disposition une quantité considérable de la préparation, purifiée de cette manière, dont je tiens à la remercier ici aussi cordialement. Le résultat de l'examen fut le suivant. Point de sol. de l'acétotoluide obtenu des cristaux de l'oxalate: 109°.15. Point de sol. de l'acétotoluide obtenu de l'eau mère: 108°.8. Il s'en suit que l'orthonitrotoluène, purifié de la sorte, a un très haut degré de pureté, parce qu'il ne contient plus que 0.13 % de l'isomère para.

Dans l'exécution des expériences de cette petite recherche j'ai été habilement secondé par M.M. Van der Laan, Jungius et Van den Arend.

Amsterdam, Août 1908.

Lab. de chim. org. de l'Univ.

Digitized by Google

TABLE ALPHABÉTIQUE DES AUTEURS.

A.

Page

ALBERDA VAN EKENSTEIN (W.) et BLANKSMA (J. J.). Transformation du l-gulose et du l-idose en l-sorbose 1

B.

BLANKSMA (J. J.). Bromuration et nitration de phénols méta-substitués 25

—— Nitration du m-dibromo et du m-dichloronitrobenzène symétrique 42

—— Sur le trinitrophénétol 2 . 3 . 4 et quelques-uns de ses dérivés 49

—— Nitration du 5-nitro-1-3-diméthoxybenzène 251

—— Voir: ALBERDA VAN EKENSTEIN (W.) et BLANKSMA (J. J.)

BÖESEKEN (J.). Sur la substitution successive des atomes de chlore du tétrachlorure de carbone par des groupes aromatiques. (Contribution à la connaissance de la réaction de Friedel et Crafts). (VIIIième communication) 5

—— Sur la condensation des dérivés dihalogénés du benzène avec les chlorures d'acétyle et de benzoyle sous l'influence du chlorure d'aluminium. (Contribution à la connaissance de la réaction de Friedel et Crafts). (IXième communication) . 10

D.

DEUSS (J. J. B.). Sur l'action du chlorure d'aluminium sur le thiophénol 145

Digitized by Google

E.

ENKLAAR (C. J.). Hydrogénation du linalool au moyen du nickel et de l'hydrogène. Synthèse du tétrahydrolinalool (dimethyl-2-6-octanol-6) 411
—— (C. J.). Sur les terpènes aliphatiques et leurs dérivés. (Troisième mémoire) 422
EUWES (P. C. J.). Voir: HOLLEMAN (A. F.).

F.

FRANCHIMONT (A. P. N.) et FRIEDMANN (H.). La nitration et l'acétylation du glycinanhydride et de ses homologues méthyliques: l'alanine anhydride et l'anhydride α-amino-isobutyrique . . 192
FRIEDMANN (H.). Voir FRANCHIMONT (A. P. N) et FRIEDMANN (H.)

H.

HAAN (T. DE). La condensation des β-dicétones avec l'urée . 162
HENRY (LOUIS). Observations au sujet de la volatilité relative de divers groupes d'éthers acétiques 79
—— Sur la volatilité comparée dans certains groupes de composés carbonés mixtes 97
HOLLEMAN (A. F.) Avec le concours de EUWES (P. C. J.) Sur le nitrodibromobenzène vicinal ($NO_2 : Br : Br = 1 : 2 : 3$) et sur la nitration de l'orthodibromobenzène 153
—— Études sur la formation simultanée des produits de substitution isomères du benzène. (Onzième mémoire). Nitration des acides ortho- et isophtaliques par HUISINGA (J.) . . . 260
—— Sur la préparation du 2-chloro-3-nitrotoluène 455
—— Sur une méthode pour doser de petites quantités d'impuretés dans l'orthotoluidine et dans l'orthonitrotoluène. 458
—— et POLAK (J. J.) Études sur la bromuration du toluène (II), avec le concours de M. M. VAN DER LAAN et EUWES. . . 435
HUISINGA (J.) Nitration des acides ortho- et isophtaliques . . 260

J.

JONG (A. W. K. DE) Différences individuelles dans la teneur en alcaloides des plantes de coca 16
—— La présence de la diméthylinosite inactive dans le latex de Melaboeai de Sumatra 257

Digitized by Google

JONG (A. W. K. DE) Le dosage des alcaloïdes dans les feuilles de coca 419
JONGKEES (W. J. A.) Sur l'acide iminodiacétique et quelques-uns de ses dérivés 287

M.

MOLL VAN CHARANTE (J.) Recherches sur les corps qui jouent un rôle dans la synthèse de l'acide salicylique 58
MONTAGNE (P. J.) De l'action d'une solution alcoolique de potasse caustique sur les cétones (premier mémoire) . . . 327
MULDER (E.) Sur la composition chimique de la matière . . 418

P.

POLAK (J. J.). Voir: HOLLEMAN (A. F.) et POLAK (J. J.)

S.

SIRKS (H. A.) Études sur les six acides dinitrobenzoïques . . 207
SPRING (W.) Sur la couleur du glycol éthylénique et de la glycerine 110
SWARTS (FRÉD.) Sur la chaleur de formation des composés organiques fluorés 119
—— Sur la chloruration de l'alcool bifluoré 128
STORTENBEKER (W.) HENRI GUILLAUME BAKHUIS ROOZEBOOM . 360
—— Liste des publications de H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM . 403

V.

VALETON (J. J. P.) Sur les réactions de l'acide pentathionique en dissolution aqueuse 149

Digitized by Google

466

TABLE ANALYTIQUE DES MATIÈRES.

A.

Acétone. C_3H_6O.
Acétylacétone. $C_5H_8O_2$.
Acétylacétone-urée. Voir: 4 . 6-Diméthyl-2-oxypyrimidine.
Acétylation. La nitration et l'- du glycinanhydride et de ses homologues méthyliques: l'alanine anhydride et l'anhydride α-amino-isobutyrique. A. P. N. Franchimont et H. Friedmann. 192—206.
Acétyliminoacétonitrile. $C_6H_7ON_3$.
Acétyliminodiacétamide. Voir: $C_6H_9O_5N$.
Acétyliminodiacétate diméthylique. Voir: $C_6H_9O_5N$.
Acétyliminodiacétonitrile. Voir: $C_6H_9O_5N$.
Acide acétique. $C_2H_4O_2$:
„ **acétylimino-diacétique.** $C_6H_9O_5N$.
„ **α . amino-isobutyrique.** $C_4H_9O_2N$.
„ **carbonyl-di-iminodiacétique.** $C_9H_{12}O_9N_2$.
„ **carboxyméthyl-iminodiacétique.** $C_6H_9O_6N$.
„ **dibenzalidonique.** $C_{20}H_{20}O_7$.
„ **2-5-dibromobenzoïque.** $C_7H_4O_2Br_2$.
„ **1-4-dicétopipérazine. N. diacétique.** $C_8H_{10}O_6N_2$.
Acides dichlorobenzoïques. $C_7H_4O_2Cl_2$.
Acide difluoracétique. $C_2H_2O_2Fl_2$.
„ **difluorchloracétique.** $C_2HO_2ClFl_2$.
Acides dinitrobenzoïques. $C_7H_4O_6N_2$. Études sur les six acides dinitrobenzoïques. H. S. Sirks. 207—250.
[Introduction. I. Préparation des six acides dinitrobenzoïques, 208—222. II. Leur conductibilité électrique, 224—237. III. Vitesse d'éthérification de ces acides, 237—247. Aperçu général des résultats. 248—250.]
Acides fluorbenzoïques. $C_7H_5O_2Fl$.

Digitized by Google

Acide l-gulonique. $C_6H_{12}O_7$.

„ **l-idonique.** $C_6H_{12}O_7$.

„ **iminodiacétique.** $C_4H_7O_4N$. v. Sur l'- et quelques-uns de ses dérivés. W. J. A. Jongkees (d'après sa thèse pour le doctorat en chimie, Leyde, 1908). 287—326.

[Introduction, 287—291. Partie expérimentale: Dérivés de l'acide iminodiacétique non substitués à l'azote, 292—306. Combinaisons nées par substitution de l'hydrogène du groupe imine de l'acide iminodiacétique. I. Combinaisons nées par réaction intermoléculaire II. Introduction du groupement —CO—R, 306—320. Action de l'ammoniaque sur le chloroformylimino-diacétate diméthylique et le carboxyméthylimino-diacétonitrile, 320—326.]

Acide isophtalique. $C_8H_6O_4$.

„ **lévulique.** $C_5H_6O_3$.

„ **malonique.** $C_3H_4O_4$.

„ **nitramino-acétique.** $C_2H_4O_4N_2$.

Acides nitro-orthophtaliques α- **et** β- $C_8H_5O_6N$.

Acide pentathionique. Sur les réactions de l'acide pentathionique en dissolution aqueuse. J. J. P. Valenton. Les réactions connues se produisent aussi avec une dissolution colloïdale de soufre pur et ont besoin d'être révisées, 149—152.

Acide phénylcarbonique. $C_7H_6O_3$.

„ **phtalique.** $C_8H_6O_4$.

„ **pyruvique.** $C_3H_4O_3$.

„ **salicylique.** (Recherches sur les corps qui jouent un rôle dans la synthèse de l'--) J. Moll van Charante. 58—77.

Historique et discussion des résultats de M.M. Lobry de Bruyn et Tymstra 58—63. Expériences de l'auteur 66—77.

Acide 2-4-6-tribromobenzoïque. $C_7H_3O_2Br_3$.

Alanine anhydride. $C_6H_{10}O_2N_2$.

Alcaloïdes. Différences individuelles dans la teneur en alcaloïdes des plantes de coca. A. W. K. de Jong. 16—24.

La teneur en alcaloïdes des feuilles 17—21. Quantité et poid des feuilles produites, 21—24.

Alcool bifluoré. $C_2H_4OFl_2$.

Allocimène. $C_{10}H_{16}$.

Anhydride de l'acide α**-amino-isobutyrique.** $C_8H_{14}O_2N_2$.

3-Anilido-2-4-dinitrophénétol. $C_{14}H_{13}O_5N_3$.

Digitized by Google

B.

Bakhuis Roozeboom, (Henri Guillaume) Nécrologie par W. Stortenbeker, 359—402.

Bakhuis Roozeboom, (Henri Guillaume) Liste de publications 402—410.

Benzhydrol. $C_{13}H_{12}O$.

Benzophénone. $C_{13}H_{10}O$.

Bromobenzophénone. $C_{13}H_9OBr$.

3-Bromo-5-nitrophénol. $C_6H_4O_3NBr$.

3-Bromo-2-4-5-6. tétranitrophénol. $C_6HO_9N_4Br$.

Bromotoluène. C_7H_7Br.

Bromuration. Études sur la bromuration du toluène (II). A. F. Holleman et J. J. Polak, avec le concours de van der Laan et Euwes, 434—455.

[Introduction. Discussion des résultats de M. M. Bruner et Dluska, réfutation de leurs remarques, 436—437. Influence de la dilution sur le produit de bromuration du toluène dans l'obscurité, 437—440. Influence de la température 440—442. Action des catalyseurs, 442—445. Discussion de l'hypothèse émise par M. Bruner et de celle émise par M. Bancroft. Expériences des auteurs à l'égard de la dernière, 446—452. Résumé, 453—454.]

Bromure de benzyle. C_7H_7Br.

C.

Carbonyldi-imino-diacétamide. Voir: $C_9H_{12}O_9N_2$.

„ **di-iminodiacétate diméthylique.** Voir: $C_9H_{12}O_9N_2$.

„ **di-iminodiacétonitrile.** Voir: $C_9H_{12}O_9N_2$.

Cétones. De l'action d'une solution alcoolique de potasse caustique sur les cétones. P. J. Montagne. 327—359.

[Introduction, considérations théoriques, 327—334. Partie expérimentale, manière d'opérer, 334. Résultats obtenus avec la benzophénone, la 4. chlorobenzophénone, la 2. 4. 6 trichlorobenzophénone, la 4. bromobenzophénone, la 2. 4. 6. tribromobenzophénone, la 4. méthylbenzophénone, la 2. 4. 6 triméthylbenzophénone, la 4. phénylbenzophénone, la phényl- α. naphtylcétone. 334—359.]

Chaleur. Sur la chaleur de formation des composés organiques fluorés. Fréd. Swarts, 119—127.

Digitized by Google

Chlorhydrate de l'acide iminodiacétique. Voir: $C_4H_7O_4N$.
„ **d'iminodiacétate diéthylique.** Voir: $C_4H_7O_4N$.
„ **d'iminodiacétate diéthylique** (hydraté). Voir: $C_4H_7O_4N$.
Chlorhydrate d'iminodiacétate diméthylique. Voir: $C_4H_7O_4N$.
4-Chlorobenzhydrol. $C_{13}H_{11}ClO$.
4-Chlorobenzophénone. $C_{13}H_9OCl$.
Chloroformyl-iminodiacétate diméthylique. $C_7H_{10}O_5NCl$.
3-Chloro-5-nitrophénol. $C_6H_4O_3NCl$.
2-Chloro-3-nitrotoluène. $C_7H_6O_2NCl$. Sur la préparation du —. A. F. Holleman. 455—458.
Chloruration. Sur la chloruration de l'alcool bifluoré. Fréd. Swarts. 128—144.
Chlorure d'aluminium. Sur l'action du chlorure d'aluminium sur le thiophenol, J. J. B. Deuss. 145—148.
Chlorure de difluorchloracétyle. $C_2OCl_2Fl_2$
Chlorure de difluorchloracètyle polymérisé. $C_4O_2Cl_4Fl_4$.
Chlorure de 2-4-6-tribromobenzoyle. Voir: $C_7H_3O_2Br_3$.
Coca. Le dosage des alcaloïdes dans les feuilles de coca. A. W. K de Jong. 419—421.
Composition chimique. Sur la composition chimique de la matière. E. Mulder. 418.
Condensation. La condensation des β-dicétones avec l'urée. T. de Haan. Voir: β-dicétones.

D.

Décane. $C_{10}H_{22}$.
Dérivés dihalogènes du benzène. Sur la condensation des dérivés dihalogénés du benzène avec les chlorures d'acétyle et de benzoyle sous l'influence du chlorure d'aluminium. (Contribution à la connaissance de la réaction de Friedel et Crafts). IXième communication. J. Böeseken. 10—15.
Diacétylalanine anhydride. $C_{10}H_{14}O_4N_2$.
Diacétylglycin anhydride. $C_8H_{10}O_4N_2$.
Dialdéhyde malonique. $C_3H_4O_2$.
3-5-Diamido-2-4-6-trinitrophénol. $C_6H_5O_6N_5$.
3-5-Dianilido-2-4-6-trinitrophénol. $C_{18}H_{13}O_7N_5$.
4-6-Dibromo-2-nitraniline. $C_6H_4O_2N_2Br_2$.

Digitized by Google

m-Dibromonitrobenzène symétrique. $C_6H_3O_2NBr_2$.
Dibromobenzophénones. $C_{13}H_8OBr_2$.
1-3-Dibromo-4-5-dinitrobenzène. $C_6H_2O_4N_2Br_2$.
4-6-Dibromo-2-nitro-diphénylanine. $C_{12}H_8O_2NBr_2$.
4-6-Dibromo-2-nitrométylaniline. $C_7H_6O_2N_2Br_2$.
4-6-Dibromo-2-nitrophénol. $C_6H_3O_3NBr_2$.
3-5-Dibromophénol. $C_6H_4OBr_2$.
β-Dicétones. La condensation des β-dicétones avec l'urée. T. de Haan. 162—178.
[I. Acétylacétone; 4-6-diméthyl-2-oxypyrimidine, 162—170, 2. 4-diuréinopentane, 170—173, 4. 6-diméthyl-2-oxypyrimidine-urée 173—178. II. Méthylacétylacétone, 178—191. Conclusions, 191.]
1-4 Dicétopipérazine. N. diacétatediéthylique. Voir: $C_8H_{10}O_6N_2$.
1. 4 Dicétopipérazine. N. diactéamide. Voir: $C_8H_{10}O_6N_2$.
Dichlorobenzophénones. $C_{13}H_8OCl_2$.
1-3-Dichloro-4-5-dinitrobenzène. $C_6H_2O_4N_2Cl_2$.
3-5-Dichloro-2-4-6-tribromophénol. $C_6HOCl_2Br_3$.
m-Dichloronitrobenzène symétrique. $C_6H_3O_2NCl_2$.
4-6-Dichloro-2-nitro-méthylaniline. $C_7H_6O_2N_2Cl_2$.
4-6-Dichloro-2-nitrophénol. $C_6H_3O_3NCl_2$.
4-6-Dichloro-2-nitrodiphénylamine. $C_{12}H_8O_2NCl_2$.
3-5-Dichlorophénol. $C_6H_4OCl_2$.
3-5-Dichloro-2-4-6-trinitrophénol. $C_6HO_7N_3Cl_2$.
1-3-Diéthoxy-2-4-6-trinitrobenzène. $C_{10}H_{11}O_8N_3$.
Difluoracétamide. $C_2H_2ONClFl_2$.
Difluordichlorméthane. CCl_2Fl_2.
Dihydrocimène. $C_{10}H_{18}$.
Diméthylacétylacétone. $C_7H_{12}O_2$.
Diméthylamino-dinitrobenzène. $C_8H_{10}O_4N_4$.
4-6-Diméthyl-5-5-dihydroxy-2-oxy(iso)pyrimidine. $C_8H_{12}N_2O$.
Diméthylinosite. La présence de la diméthylinosite inactive dans le latex de Melaboeai de Sumatra. A. W. K. de Jong. 257—259. Voir: $C_8H_{16}O_6$.
Diméthyl-2-6-octanol-6. $C_{10}H_{22}O$.
Diméthyl-2-6-octène-2-ol-6. $C_{10}H_{20}O$.
4-6-Diméthyl-2-oxypyrimidine. $C_6H_8ON_2$.
4-6-Diméthyl-2-oxypyrimidine-urée. $C_7H_{12}O_2N_4$.
Dinitro-alanine anhydride. $C_6H_8O_6N_4$.

Digitized by Google

4-6-Dinitro-5-amino-1-3-diméthoxybenzène. $C_8H_9O_6N_3$.
Dinitro-α-amino-isobutyranhydride. $C_8H_{12}O_6N_4$.
Dinitroglycinanhydride. $C_4H_4O_6N_4$.
4-6-Dinitro-5-méthylamino-1-3-diméthoxybenzène. $C_9H_{11}O_6N_3$.
4-6-Dinitro-5-méthylnitramino-1-3-diméthoxybenzène. $C_9H_9O_{10}N_5$.
4-6-Dinitro-5 oxy-1-3-diméthoxybenzène. $C_8H_8O_7N_2$.
Dinitrophénétol. $C_8H_8O_5N_2$.
Dinitro-p-phénétidine. $C_8H_9O_5N_3$.
2-4-Dinitro-m-phénétidine $C_8H_9O_5N_3$.
Dinitrotoluène. $C_7H_6O_4N_2$.
Diphénylène disulfone. $C_{12}H_8S_2O_4$.
Disulfure de phénylène. $C_{12}H_8S_2$.
2-4-Diuréinopentane. $C_7H_{12}O_2N_4$.
Diurimidoacétylacétone. Voir: 4.6-diméthyl-2-oxypyrimidine-urée.
Dosage. Le-des alcaloïdes dans les feuilles de coca. A. W. K. de Jong. 419—421.

E.

Éthers acétiques. Observations au sujet de la volatilité relative de divers groupes d'éthers acétiques. Louis Henry. 79—96.
[Influence des coëfficients d'„association". 80—81. A. Série d'hydroxylation de l'isopentane, 82—83. — B. Acétates des alcools halosubstitués, 83—87. — C. Nitriles alcools et acétates correspondants, 88. — D. Alcools et mercaptanes correspondants 88—91. — E. Dérivés des glycols et des acides-alcools, 91—94. — F. Alcools et acétates non saturés 94. — G. Alcools et acétates phénylés, 94—96.
Éther diéthylique de la 2-4-dinitrorésorcine. $C_{10}H_{12}O_6N_2$.
Éther diméthylique de la trinitrorésorcine. $C_8H_7O_8N_3$.
Éthers éthyliques des acides dinitrobenzoïques. H. A. Sirks. Points de solidification et poids spécifiques, 223.
Éther méthylique du 3-bromo-5-nitrophénol. $C_7H_6O_3NBr$.
„ **méthylique du 3-chloro-5-nitrophénol.** $C_7H_6O_3Cl$.
„ **méthylique du 4-6-dibromo-2-nitrophénol.** $C_7H_5O_3NBr_2$.
„ **méthylique du 3-5-dibromophénol.** $C_7H_6OBr_2$.
„ **méthylique du 4-6-dichloro-2-nitrophénol.** $C_7H_5O_3NCl_2$.
„ **méthylique du 3-5-dichlorophénol.** $C_7H_6OCl_2$.

Digitized by Google

Éther méthylique du 5-nitro-m-crésol. $C_8H_9O_3N$.
„ **monoéthylique de la 2-4-dinitrorésorcine.** $C_8H_8O_6N_2$.
„ **monoéthylique du 5-nitrorésorcine.** $C_8H_9O_4N$.
„ **triméthylique de la dinitrophloroglucine.** $C_9H_{10}O_7N_2$.
Éthoxy-méthoxy-dinitrobenzène. $C_9H_{10}O_6N_2$.
Éthoxy-trinitro-méthylnitraminobenzène 1-2-4-6-3. $C_9H_9O_5N_5$.
Études sur la formation simultanée des produits de substitutions isomères du benzène. A. F. Holleman. (Onzième Memoire). Nitration des acides ortho-et isophtaliques J. Huisinga, 260—286.

F.

Fluorbenzène. C_6H_5Fl.
Fluorpseudocumène. $C_9H_{11}Fl$.

G.

Glycérine. Sur la couleur du glycol éthylénique et de la glycérine. W. Spring, 110—118.
Glycinanhydride. $C_4H_6O_2N_2$.
Glycol éthylénique. Sur la couleur du glycol éthylénique et de la glycérine. W. Spring, 110—118.
l-Gulose. Transformation du l-gulose et du l-idose en l-sorbose. W. Alberda van Ekenstein et J. J. Blanksma. 1—4. Voir: $C_6H_{12}O_6$.

H.

Hexacétate d'inosite. $C_{18}H_{24}O_2$.
Hydantoïno-3-acétamide. Voir: $C_5H_6O_4N_2$.
Hydantoïno-3-acétate d'éthyle. Voir: $C_5H_6O_4N_2$.
Hydantoïno-3-acétate méthylique. Voir: $C_5H_6O_4N_2$.
Hydantoïno-3-acide-acétique. $C_5H_6O_4N_2$.
Hydrogénation. Hydrogénation du linalool au moyen du nickel et de l'hydrogène. Synthèse du tétrahydrolinalool (diméthyl-2-6-octanol-6). C. J. Enklaar. 411—417.

I.

l-Idose. $C_6H_{12}O_6$. Voir: l-Gulose.
Iminodiacétamide. Voir: $C_4H_7O_4N$.

Digitized by Google

Iminodiacétate méthylique. Voir: $C_4H_7O_4N$.
Iminodiacétate monoéthylique. Voir: $C_4H_7O_4N$.
Iminodiacétimide. Voir: $C_4H_7O_4N$.
Iminodiacéto-nitrile. Voir: $C_4H_7O_4N$.
Iminoéthylène-uréïne-3-acétamide. $C_5H_8O_2N_4$.

L.

Linalool. $C_{10}H_{18}$. Hydrogénation du linalool au moyen du nickel et de l'hydrogène. Synthèse du tétrahydrolinalool (diméthyl-2-6-octanol-6). C. J. Enklaar. 411—417.

M.

Matière. Sur la composition chimique de la matière. E. Mulder. 418.
Méthylacétylacétone. $C_6H_{10}O_2$.
4-Méthylbenzophénone. $C_{14}H_{12}O$.
Méthylheptènone. $C_8H_{14}O$.
Méthoxy dibromotrinitrobenzène. $C_7H_3O_7N_3Br_2$.
Méthoxy-dichlorotrinitobenzène. $C_7H_3O_7N_3Cl_2$.
Méthoxy-éthoxy-trinitrobenzène. $C_9H_9O_8N_3$.
Méthoxy-trinitrotoluène. $C_8H_7D_7N_3$.
Méthylamino-dinitrophénétol 1-2-4-3. $C_9H_{11}O_5N_3$.
4-Méthylbenzhydrol. $C_{14}H_{14}O$.
Méthylglyoxal. $C_3H_4O_2$.
Mononitro-2-amino-isobutyranhydride. $C_8H_{13}O_4N_3$.

N.

Nitramino-acétamide. Voir: $C_2H_4O_4N_2$.
Nitration. La nitration et l'acétylation du glycinanhydride et de ses homologues méthyliques: l'alanine anhydride et l'anhydride α-amino-isobutyrique. A. P. N. Franchimont et H. Friedmann. 192—206.
Nitration des acides ortho-et isophlaliques. J. Huisinga. 260—286. [Préparation à l'état pur des acides nitro-orthophtaliques, 261—263. Préparation et étude des acides nitro-isophtaliques, 263—275. Tableau des points de fusion et des solubilités des

Digitized by Google

cinq acides nitrophtaliques et isophtaliques 275--277. Nitration quantitative des acides orthophtaliques et isophtaliques, 277—285. Aperçu des résultats, 286].

Nitration du m-dibromo- et du m-dichloronitrobenzène symétrique. J. J. Blanksma 42—48. Préparation du m-dibromonitrobenzène symétrique, 42—43. Sa nitration fournit le 1-3-dibromo-4-5-dinitrobenzène, 43. Mobilité du groupe nitro 4; action de l'alcali caustique, du méthylate de sodium, de la méthylamine et du sulfure et du bisulfure de sodium, 44—46. Préparation et nitration de m-dichloronitrobenzène et observations analogues aux premières 47-48. Résumé 48.

Nitration du 5-nitro-1-3-diméthoxybenzène. J. J. Blanksma. 251—258.

5-Nitro-m-crésol. $C_7H_7O_3N$.

Nitrodibromobenzène vicinal. Sur le nitrodibromobenzène vicinal ($NO_2 : Br : Br = 1 : 2 : 3$) et sur la nitration de l'orthodibromobenzène. A. F. Holleman. (avec le concours de P. C. J. Euwes), 153—161. Préparation du nitro-o-dibrombenzène vicinal, 154—156. Nitration quantitative de l'orthodibromobenzène à 0°, 156—160. Résumé, 161.

5-Nitro-1-3-diméthoxybenzène. $C_8H_9O_4N$. Nitration du 5-nitro-1-3-diméthoxybenzène. J. J. Blanksma, 251—258.

Nitrorésorcine. $C_6H_5O_4N$.

Nitrotoluidine. $C_7H_8O_2N$.

Nitroxylène. $C_8H_9O_2N$.

O.

Ocimène. $C_{10}H_{16}$.

Orthodibromobenzène. $C_6H_4Br_2$.

Orthofluortoluène. C_7H_7Fl.

Orthonitrotoluène. $C_7H_7O_2N$. Sur une méthode pour doser de petites quantités d'impuretés dans l'orthotoluïdine et dans l'orthonitrotoluène A. F. Holleman, 458—462.

Orthotoluïdine. C_7H_9N. Sur une méthode pour doser de petites quantités d'impuretés dans l'orthotoluïdine et dans l'orthonitrotoluène. A F. Holleman. 458—462.

Ozonide de l'allocimène. C. J. Enklaar. Préparation, propriétés, 424—425. Produits de décomposition obtenus avec de l'eau, 430—431.

Digitized by Google

Ozonide du dihydro-ocimène. C. J. Enklaar. Préparation, propriétés, 426. Produits de décomposition 431—432.

Ozonide de l'ocimène. C. J. Enklaar. Préparation, 422. Ne semble pas répondre à la formule $C_{10}H_{16}O_9$, 423; propriétés, 423. Produits de décomposition obtenus avec de l'eau, 424, 426—430.

Ozonisation. Voir: **Ocimène.**

P.

Paradibromobenzène. $C_6H_4Br_2$.

Parafluortoluène. C_7H_7Fl.

Pentabromophénol. C_6HOBr_5.

Pentachlorophénol. C_6HOCl_5.

Péroxyde d'acétone. $C_6H_{12}O_4$.

4-Phénylbenzhydrol. $C_{19}H_{16}O$.

4-Phénylbenzophénone. $C_{19}H_{14}O$.

Phéylindoxazène. $C_{13}H_9NO_2$.

Phényl-α-naphtylcarbinol. $C_{17}H_{14}O$.

Phényl-α-naphtylcétone. $C_{17}H_{12}O$.

Phénol. C_6H_6O.

Phénols méta-substitués. Bromuration et nitration de phénols métasubstitués. J. J. Blanksma. 25—41.

[Préparation des phénols métasubstitués, 25—30. Bromuration des phénols métasubstitués 31—34. Nitration des phénols métasubstitués 34—38. Nitration des éthers méthyliques des phénols métasubstitués 39—41. Résumé 40—41.]

R.

Recherches sur les corps, qui jouent un rôle dans la synthèse de l'acide salicylique. J. Moll van Charante, 55—77.

S.

l-Sorbose. $C_6H_{12}O_6$. Voir: **l-Gulose.**

Soufre. Préparation d'une dissolution colloïdale de soufre pur, réactions J. J. Deuss, 150.

Substitution. Sur la substitution successive des atomes de chlore du tétrachlorure de carbone par des groupes aromatiques. (Contribution à la connaissance de la réaction de Friedel et Crafts). VIIIième communication. J. Böeseken. 5—9.

Sulfure de phényle. $G_{12}H_{10}S$.

Digitized by Google

T.

Terpènes. Sur les — aliphatiques et leurs dérivés. C. J. Enklaar, 422—434.

Introduction, 422. Ozonisation de l'ocimène, de l'allo-ocimène et du dihydro-ocimène, 423—432. Détermination de la dispersion des hydrocarbures décrits, 432—433. Conclusions 433—434.

4-6-4'-6'-Tétrabromo-2-2'-dinitrodiphényldisulfure. $C_{12}H_4O_4N_2Br_4S_2$.

4-6-4'-6'-Tétrabromo-2-2'-dinitrodiphénylsulfure. $C_{12}H_4O_4N_2Br_4S$.

2-3-4-6-Tétrabromo-5-nitrophénol. $C_6HO_3NBr_4$.

Tétracétate de diméthylinosite. $C_{16}H_{24}O_{10}$.

Tétrachlorobenzophénones. $C_{13}H_6OCl_4$.

4-6-4 6'-Tétrachloro-2-2-dinitro-diphénylsulfure. $C_{12}H_4O_4N_2Cl_4S$.

4-6-4'6'-Tétrachloro-2-2'-diphényldisulfure. $C_{12}H_4O_4N_2Cl_4S_2$.

Tétrachlorure de carbone. Sur la substitution successive des atomes de chlore du tétrachlorure de carbone par des groupes aromatiques. (Contribution à la connaissance de la réaction de Friedel et Crafts) VIIIième communication J. Böeseken. 5—9.

Tétrahydrolinalool. Voir: Diméthyl-2-6-octanol-6.

Tétranitrométacrésol. $C_7H_4O_9N_4$.

Tétranitrorésorcine. $C_6H_2O_{10}N_4$.

Thianthrène. $C_{12}H_8S_2$.

Thiophénol. Sur l'action du chlorure d'aluminium sur le thiophénol J. J. B. Deuss. 145—148.

Toluène. C_7H_8. Études sur la bromuration du — par A. F. Holleman et J. J. Polak avec le concours de Van der Laan et Euwes. 425-455.

2-4-6-Tribromobenzamide. Voir: $C_7H_3O_2Br_3$.

1-3-5-Tribromobenzène. $C_6H_3Br_3$.

2-4-6-Tribromobenzonitrile. Voir: $C_7H_3O_2Br_3$.

2-4-6-Tribromobenzophénone. $C_{13}H_7OBr_3$.

2-4-6-Tribromo-3-chloro-5-nitrophénol. $C_6HO_3NClBr_3$.

2-4-6-Tribromo-5-nitro-m-crésol. $C_7H_4O_3NBr_3$.

2-4-6-Tribromo-5-nitro-3-éthoxyphénol. $C_8H_6O_4NBr_3$

2-4-6-Tribromo-5-nitro-3-méthoxyphénol. $C_7H_4O_4NBr_3$

2-4-6-Tribromo-5-nitrorésorcine. $C_6H_2O_4NBr_3$.

Digitized by Google

2-4-6-Trichlorobenzophénone. $C_{13}H_7OCl_3$.
1-3-5 Triméthylamino 2-4-6-trinitrobénzéne. $C_9H_{12}O_6N_6$.
Triméthylbenzophénone. $C_{16}H_{16}O$.
Trinitro-orcine. $C_7H_5O_8N_3$.
Trinitrophénétol 2-3-4. (Sur le) — et quelques uns de ces dérivés J. J. Blanksma 49—57. Résumé 57.
2-3-4-Trinitrophénétol. $C_8H_7O_7N_3$.
Trinitrophloroglucine. $C_6H_3O_9N_3$.
2-4-6-Trinitro-1-3-5-triméthylnitraminobenzène $C_9H_9O_{12}N_9$.
Trioxyméthylène. $C_3H_6O_3$.

V.

Volatilité. Observations au sujet de la volatilité relative de divers groupes d'éthers acétiques. Louis Henry, 79—96.
Volatilité. Sur la volatilité comparée dans certains groupes de composés carbonés mixtes. Louis Henry. Première Partie. Des composés éthyléniques mixtes, 97—109.

Digitized by Google

478

TABLE DES FORMULES DES SUBSTANCES ORGANIQUES.

On trouve sous la formule d'un acide ses dérivés, obtenus par changement dans le groupe carboxyle, tels que ses sels, l'éther méthylique, l'éther éthylique, le chlorure, l'amide, la méthylamide etc., et de même sous celle d'une aldéhyde sa phénylhydrazone etc.

Groupe C_1.

CCl_4. Tétrachlorure de carbone. Sur la substitution successive des atomes de chlore du tétrachlorure de carbone par des groupes aromatiques. *J. Böeseken* 5—9.

1. II.

CFl_2Cl_2. Difluordichlorméthane. *Fréd. Swarts.* Obtenu par la chloruration de l'alcool bifluoré, propriétés, 139—140. Explication de sa formation d'une chloralide.

Groupe C_2.

2. II.

$C_2H_4O_2$. Acide acétique. *C. J. Enklaar.* Produit de la décomposition de l'ozonide de l'ocimène, 429; ibid du dihydro-ocimène, 432.

Chlorure d'acétyle. Action du chlorure d'acétyle sur les dihalogéno-benzènes sous l'influence du chlorure d'aluminium *J. Böeseken*, 19—14.

Digitized by Google

$C_2H_6O_2$. Glycol. *W. Spring*. Difficultés à se procurer un glycol non coloré en jaune; les matières étranges ne sont retenus par le noir animal que quand au glycol on a ajouté de l'eau; le glycol est d'un bleu plus foncé que le montrent l'alcool éthylique et l'eau, 112—114.

3. III.

$C_2H_2O_2Fl_2$. Acide difluoracétique. *Fréd Swarts*. Produit accessoire de la chloruration de l'alcool bifluoré, 132. Préparation du difluoracétate de sodium. 142.

$C_2H_4OFl_2$. Alcool bifluoré. Chloruration 128—130. Analyse des preduits formés, et discussion des résultats. Voir $C_2OFl_2Cl_2$, $C_2O_2Fl_4Cl_4$ et CFl_2Cl_2, 130—142; conclusions 142—144.

$C_2H_4O_4N_2$. Acide nitramino-acétique. *A. P. N. Franchimont* et *H. Friedmann*. Amide, Produits de décomposition du dinitroglycinanhydride par une solution aqueuse de soude caustique et une solution méthylalcoolique d'ammoniaque, 193—194.

$C_2OFl_2Cl_2$. Chlorure de difluorchloracétyle. *Fred. Swarts*. Obtenu par la chloruration de l'alcool bifluoré. Propriétés, 131—132.

2. V.

$C_2H_2ONFl_2Cl$. Difluorchloracétamide. *Fréd. Swarts*. Préparation, propriétés. Comparaison au produit formé par le gaz ammoniac sec du difluoracétyle polymérisé. Indentité des deux substances 135—142.

Groupe C_3.

3. II.

$C_3H_4O_2$. Dialdehyde malonique. *C. J. Enklaar*. Produit de décomposition de l'ozonide de l'ocimène, 427.

Méthylglyoxal. *C. J. Enklaar*. Produit de décomposition de l'ozonide de l'ocimène, 427; ibid de l'allocimène, 430.

Digitized by Google

$C_3H_4O_4$. Acide pyruvique. *C. J. Enklaar.* Produit de décomposition de l'ozonide de l'ocimène, de l'allocimène, 431.

Acide malonique. *C. J. Enklaar.* Produit de décomposition de l'ozonide de l'ocimène, 429.

C_3H_6O. Acétone. *C. J. Enklaar.* Produit de décomposition de l'ozonide de l'ocimène, 427; ibid de l'ozonide de l'allocimène et du dihydro-ocimène, 433.

$C_3H_6O_3$. Trioxyméthylène. *C. J. Enklaar.* Produit de l'ozonisation de l'ocimène, 424; ibid de l'allocimène, 425.

$C_3H_8O_3$. Glycérine. *W. Spring.* Est d'un bleu plus foncé que l'alcool éthylique et l'eau (voir aussi $C_3H_6O_3$), 117.

Groupe C_4.

4. III.

$C_4H_4O_6N_4$. Dinitroglycinanhydride. *A. P. N. Franchimont* et *H. Friedmann.* Préparation, propriétés, constitution, décomposition, 192—194.

$C_4H_6O_2N_2$. Glycinanhydride. *A. P. N. Franchimont* et *H. Friedmann* Action d'un mélange de l'acide azotique réel et d'anhydride acétique, 192—193. Son acétylation, 205.

$C_4H_7O_4N$. Acide iminodiacétique. *W. J. A. Jongkees.* Préparation, propriétés. Sel de Ba. Iminodiacétate monopotassique. Sel d'ammonium, sa décomposition par chauffage à pression réduite produit l'imide de l'acide iminodiacétique, 292—294. Chlorhydrate. Préparation, propriétés 294—295. Éther diméthylique, préparation, propriétés, 300. Son chlorhydrate, préparation, propriétés, 295—296. Éther monoéthylique, préparation, propriétés, 297—298. Son chlorhydrate. Sa facile saponification; sa constitution, 298—299. Chlorhydrate (hydraté) de l'éther diéthylique, préparation, propriétés, constitution 296—297, 299. Monamide, préparation, propriétés, 302—303, son chlorhydrate, 304. Diamide (Iminodiacéta-

Digitized by Google

mide). Préparation, propriétés, 300—302. Son chlorhydrate 302. Combinaison avec de l'ammoniaque, préparation, propriétés 304—305. Iminodiacétimide. Préparation, propriétés, 305—306. Nitrile (Iminodiacétonitrile). Préparation, propriétés, 292.

$C_4H_9O_2N$. Acide α-amino-isobutyrique. α-Amino-isobutyrate méthylique. *A. P. N Franchimont H. Friedmann.* Préparation, propriétés, 199. Chlorhydrate de l'α-amino-isobutyrate méthylique, 198.

$C_4O_2Fl_4Cl_4$. Chlorure de difluorchloracétyle polymérisé. *Fréd. Swarts.* Obtenu par le chloruration de de l'alcool bifluoré, 132. Propriétés, poids moléculaire, dissociation, 133—136; est scindé par éthérification et par l'ammoniac gazeux.

Groupe C_5.

5. II.

$C_5H_8O_3$. Acide lévulique. *C. J. Enklaar.* Produit principal de la décomposition de l'ozonide du dihydroocimène, 432.

$C_5H_8O_2$. Acétylacétone. *T. de Haan.* Condensation avec une et avec deux molécules d'urée, 162.

$C_5H_8O_4N_2$. Hydantoïno-3-acide acétique. *J. W. A. Jongkees.* Préparation, propriétés, 325. Éther méthylique. Préparation, propriétés, 325. Éther éthylique. Préparation, propriétés, 324. Amide. Préparation, propriétés, 326.

$C_5H_8O_2N_4$. Iminoéthylène-uréïne-3-acétamide. *W. J. A. Jongkees.* Préparation, propriétés, 322—323. Chlorhydrate, 323. Une solution de baryte en excès en forme l'iminodiacétate de baryum, 323.

Groupe C_6.

6. II.

$C_6H_3Br_3$. 1-3-5. Tribromobenzène. *P. J. Montagne*, Préparation, 342. Produit accessoire de la

Digitized by Google

préparation du tribromobenzonitrile selon *M. Sudborough*, 347.

$C_6H_4Cl_2$. Orthodichlorobenzène. *J. Böeseken*. Préparation, 7. Action du tétrachlorure de carbone, 8—9. Action du chlorure d'acétyle, 12 et 14.

Metadichlorobenzène. *J. Böeseken*. Préparation, 8. Action du tétrachlorure de carbone, 8—9. Action du chlorure d'acétyle, 12 et 14.

Paradichlorobenzène. *J. Böeseken*. Préparation 8. Action du tétrachlorure de carbone, 8—9. N'entre pas en réaction avec le chlorure d'acétyle ou de benzoyle, 12, 15.

$C_6H_4Br_2$. Orthobromobenzène. *J. Böeseken*. Préparation, 13. Il ne réagit pas avec le chlorure d'acétyle et l'$AlCl_3$. Fournit de la dichlorobenzophénone 3. 4. avec le chlorure de benzoyle, 15. *A. F. Holleman*. Préparation, propriétés. Comparaison avec le o. dibromobenzène de *M. Sluiter*, 159. Nitration, formation simultanée du dibromonitrobenzène 1 . 2 . 3 et de l'isomère 1 . 2 . 4, 157—159.

Métadibromobenzène. *J. Böeseken*. Préparation, 13. N'entre pas en réaction avec le chlorure d'acétyle et l'$AlCl_3$, 12; fournit de la dibromobenzophénone 2 . 4 avec le chlorure de benzoyle, 15.

Paradibromobenzène. *J. Böeseken*. Préparation, 14. N'entre pas en réaction avec le chlorure d'acétyle ou le chlorure de benzoyle sous l'influence de $AlCl_3$ 12, 15. *P. J. Montagne*. Produit accessoire de la réaction du chlorure de benzoyle sur le bromobenzène en présence de $AlCl_3$, 336, 338.

C_6H_5Fl. Fluorobenzène. *Fréd. Swarts*. Préparation, 119. Chaleur de combustion s. pr. c. 121. Chaleur de formation 121.

C_6H_6O. Phénol. Phénate de sodium C_6H_5ONa. *J. Moll van Charante*. Préparation, chauffage avec de carbonate de phényle 66—67.

C_6H_6S. Thiophénol. *J. J. B. Deuss*. Action du chlorure d'aluminium sur le thiophénol; formation du sulfure de phényle et du thianthrène, 145—148.

Digitized by Google

$C_6H_{10}O_2$. Méthylacétylacétone *T. de Haan*. Préparation, 178. Condensation avec de l'urée. 178—191.

$C_6H_{12}O_4$. Peroxyde d'acétone. *C. J. Enklaar*. Produit de l'ozonisation de l'ociméne, 424; ibid de l'allociméne, 425.

$C_6H_{12}O_6$. Gulose(l-). *W. Alberda van Ekenstein et J. J. Blanksma*. Préparation, 2, 3. Transformation partielle en l-sorbose par l'action de l'hydrate de baryte, 3—4.

Idose(l-). *W. Alberda van Ekenstein et J. J. Blanksma*. Préparation, 2, 3. Transformation partielle en l-sorbose par l'action de l'hydrate de baryte, 3—4.

Sorbose(l-). *W. Alberda van Ekenstein et J. J. Blanksma*. Produit par la transformation partielle de l-gulose et de l-idose sous l'influence de l'hydrate de baryte, 3—4. Propriétés observées, 4.

$C_6H_{12}O_7$. Acide gulonique. *W. Alberda van Ekenstein et J. J. Blanksma*. Préparation et séparation de l'acide idonique, 2. Réduction pour fournir le l-gulose, 3.

Acide idonique. *W. Alberda van Ekenstein et J. J. Blanksma*. Préparation 2, Réduction pour fournir le l-idose, 3.

$C_6O_2Cl_4$. Tétrachloroquinone. *J. J. Blanksma*. Produit de la chloruration du 3-5-dichlorophénol par de l'eau chlorée, qui contient des oxydes de chlore 34.

6. III.

C_6HOCl_5. Pentachlorophénol. *J. J. Blanksma*. Produit de la chloruration du 3-5-dichlorophénol, p d. f. 32.

C_6HOBr_5. Pentabromophénol. *J. J. Blanksma*. Produit de la bromuration du 3-5-dibromophénol, p. d. f. 32.

$C_6H_2O_{10}N_4$. Tétranitrorésorcine. *J. J. Blanksma*. Produit de nitration du 5-résorcine; propriétés 35 et 37.

$C_6H_3O_9N_3$. Trinitrophloroglucine. *J. J. Blanksma* Préparations, 35, 36.

$C_6H_4OCl_2$. 3-5-Dichlorophénol. *J. J. Blanksma*. Préparation, p. d. f., 29, 30. Bromuration, 31. Nitration, 36.

Digitized by Google

$C_6H_4OBr_2$. 3-5-Dibromophénol. *J. J. Blanksma*. Préparation p. d. f., 30. Bromuration, 32. Nitration, 37.

$C_6H_5O_4N$. 5-Nitrorésorcine. *J. J. Blanksma*. Préparation, p. d. f., 27. Bromuration, 31. Nitration, 35.

$C_6H_2O_6N_5$. 3-5-Diamido-2-4-6-trinitrophénol. *J. J. Blanksma*. Préparation, p. d. f. 36.

$C_6H_7ON_3$. Acétyliminoacétonitrile. *W. J. A. Jongkees*. Préparation, propriétés, 310—311.

$C_6H_8ON_2$. 4-6-Diméthyl-2-oxypyrimidine. *T. de Haan*. Préparation, 162—163 et 166. La diméthyloxypyrimidine peut-être obtenue en deux modifications, l'une encolore, l'autre jaune, qui ont la même composition centisimale et le même p. m., 166, 167. Préparation et propriétés de $C_6H_7ON_2K$, aq., 167, de $C_6H_7N_2Ag$. aq., 168, de $C_6H_8N_2O . HNO_3$, 169. *F. M. Jaeger*. Étude cristallographique et optique des deux modifications de la diméthyloxypyrimidine, 164—165. Étude cristallographique du nitrate, 169.

$C_6H_8O_6N_4$. Dinitro-alanineanhydride. *A. P. N. Franchimont* et *H. Friedmann*. Préparation, propriétés, 196. Essais infructueux pour le dédoubler, afin d'en prouver la structure 196.

$C_6H_9O_6N$. Acide carboxyméthyl-iminodiacétique. *W. J. A. Jongkees*. Préparation, propriétés, 315—316. Sels de Cu et de Ba, 316. Éther diméthylique. Préparation, propriétés, 314. Diamide. Préparation, propriétés, 315. Dinitrile. Préparation, propriétés, 313.

$C_6H_{10}O_3N_2$. Alanineanhydride. *A. P. N. Franchimont* et *H. Friedmann*. Préparation, 195. Action d'un mélange de l'acide azotique réel et d'anhydride acétique, 195—197. Son acétylation, 205.

6. IV.

$C_6HOCl_2Br_3$. 3-5-Dichloro-2-4-6-tribromophénol. *J. J. Blanksma*. Produit de la bromuration du 3-5-dichlorophénol, p. d. f. 32.

$C_6HO_3NBr_4$. 2-3-4-6-Tétrabromo-5-nitrophénol. *J J. Blanksma*. Produit de la bromuration du 3-bromo-5-nitrophénol, p. d. f. 31.

Digitized by Google

$C_6HO_7N_3Cl_2$. 3-5-Dichloro-2-4-6-trinitrophénol. *J. J. Blanksma* Produit de nitration du 3-5-dichlorophénol, propriétés, 36, 37.

$C_6HO_7N_3Br_2$. 3-5-Dibromo-2-4-6-trinitrophénol. *J. J. Blanksma* Produit de nitration du 3-5-dibromophénol, propriétés 36, 37.

$C_6HO_9N_4Cl$. 3-Chloro-2-4-5-6-tétranitrophénol. *J. J. Blanksma*. Produit de nitration du 3-chloro-5-nitrophénol, propriétés 36, 37.

$C_6HO_9N_4Br$. 3-Bromo-2-4-5-6-tétranitrophénol. *J. J. Blanksma*. Produit de nitration du 3-bromo-5-nitrophénol, propriétés 36, 37.

$C_6H_2O_4NBr_3$. 2-4-6-Tribromo-5-nitrorésorcine. *J. J. Blanksma*. Produit de la bromuration du 5-nitrorésorcine, p. d. f. 31.

$C_6H_2O_4N_2Cl_2$. 1-3-Dichloro-4-5-dinitrobenzène. *J. J. Blanksma*. Obtenu par la nitration du m-dichloronitrobenzène symétrique, propriétés 46, 47.

$C_6H_2O_4N_2Br_2$. 1-3-Dibromo-3-5-dinitrobenzène. *J. J. Blanksma*. Produit de la nitration du m-dibromonitrobenzène symétrique, propriétés, constitution 43.

$C_6H_3O_2NCl_2$. m-Dichloronitrobenzène symétrique. *J. J. Blanksma*. Préparation, nitration 46.

$C_6H_3O_2NBr_2$. m-Dibromodinitrobenzène symétrique. *J. J. Blanksma*. Préparation, p. d. f., nitration 43.

$C_6H_3O_3NCl_2$. 4-6-Dichloro-2-nitrophénol. *J. J. Blanksma*. Préparation, propriétés, 47.

$C_6H_3O_3NBr_2$. 4-6-Dibromo-2-nitrophénol. *J. J. Blanksma*. Préparation, propriétés, 44.

$C_6H_4O_2NBr_2$. Nitro-o-dibromobenzène vicinal. *A. F. Holleman*. Préparation, propriétés 154—156. Courbe de fusion des mélanges des nitro-o-dibromobenzènes vicinal et asymétrique, 156.

Nitro-o-dibromobenzène asymétrique. *A. F. Holleman*. Préparation, propriétés, voir Nitro-o-dibromobenzène vicinal.

$C_6H_4O_2N_2Br_2$. 4-6-Dibromo-2-nitraniline. *J. J. Blanksma*. Obtenu du 1-3-dibromo-3-5-nitrobenzène sous l'influence de l'ammoniaque alcoolique, 43.

Digitized by Google

$C_6H_4O_3NCl$. 3-Chloro-5-nitrophénol. *J. J. Blanksma*. Préparation, p. d. f. 28. Bromuration, 32. Nitration, 36.

$C_6H_4O_3NBr$. 3-Bromo-5-nitrophénol. *J. J. Blanksma*. Préparation, p. d. f., 29. Bromuration, 31. Nitration, 36.

$C_6H_9O_5N$. Acide acétyliminodiacétique. *W. J. A. Jongkees*, 312. Sels de Ba et de Cu, 312. Ether diméthylique, préparation, propriétés, 311—312. Acétyliminodiacétamide, préparation, propriétés, 312—313. Acétyliminodiacétonitrile, préparation, propriétés, 310—311.

6. V.

$C_6HO_3NClBr_3$. 2-4-6-Tribromo-3-chloro-5-nitrophénol. *J. J. Blanksma*. Produit de la bromuration du 3-chloro-5-nitrophénol, p. d. f. 31.

Groupe C_7.

7. II.

$C_7H_6O_2$. Acide benzoïque. *J. Böeseken*. Chlorure de benzoyle. Action du chlorure de benzoyle sur les dihalogénobenzènes sous l'influence du chlorure d'aluminium, 15.

$C_7H_6O_3$. Acide phénylcarbonique. Phénylcarbonate de sodium. *J. Moll van Charante*. Préparation 67, Action de l'acétone 68—72. Chauffage 74—77.

$C_7H_7O_3$. Acide salicylique. *J. Moll van Charante*. Recherches sur les corps qui jouent un rôle dans la synthése de l'acide-, 58—77. Salicylate de sodium. Solubilité dans l'acétone, 72. Poids moléculaire anormal (dans l'acétone). Réaction avec l'iodure de méthyl, avec le phénate de sodium, 73. Salicylate de sodium basique, préparation, 73, 74.

C_7H_7Br. Bromotoluène. *A. F. Holleman* et *J. J. Polak*, avec le concours de *Van der Laan* et *Euwes*. Influence de la dilution sur le rapport: bromotoluènes, bromure de benzyle. Influence de la température sur ce rapport. L'action de divers cata-

Digitized by Google

lyseurs; ils sont incapables de convertir le bromure de benzyle en bromotoluènes. Interprétation de l'hypothèse de *M. M. Bruner* et *Dluska*, comme celle de *M. Bancroft*. Influence de l'acide bromhydrique, 433—454.

C_7H_7Br. Bromure de benzyle. *A. F. Holleman* et *J. J. Polak*, 433—454 Voir: Bromotoluène.

C_7H_7Fl. o. Fluorotoluène. *Fréd. Swarts*. Préparation 120. Chaleur de combustion s. pr. c. 122. Chaleur de formation, 122.

p. Fluortoluène. *Fréd. Swarts*. Préparation 120. Chaleur de combustion s. pr. c. 121. Chaleur de formation, 121.

C_7H_9N. Orthotoluïdine. *A. F. Holleman*. Dosage de petites quantités d'impuretés 458—460.

$C_7H_{12}O_2$. Diméthylacétylacétone. *T. de Haan*. Préparation, propriétés, 188. Condensation avec de l'urée, 188, 189.

7. III.

$C_7H_5O_2Br_3$. Acide 2-4-6-tribromobenzoïque. *P. J. Montagne*. Préparation, 351. Chlorure. Préparation, 351. *F. M. Jaeger*. Examen cristallographique, 352—353. Amide. *P. J. Montagne*. Préparation, 349. *F. M. Jaeger* Examen cristallographique, 350—351. Nitrile. *P. J. Montagne*. Préparation, 346. *F. M. Jaeger*. Examen cristallographique, 347—349.

$C_7H_4O_2Cl_2$. Acide 1-3-4-dichlorobenzoïque. *J. Böeseken*. Obtenu de 1-2-$Cl_2C_6H_4CCl_3$, 8—9; de l'o.dichlorobenzène avec le chlorure d'acétyle, 12.

Acide 1-2-4-dichlorobenzoïque. *J. Böeseken*. Obtenu de 1-3-$Cl_2C_6H_4CCl_3$, 8—9; du m.chlorobenzène avec le chlorure d'acétyle, 12.

Acide 1-2-5-dichlorobenzoïque. *J. Böeseken*. Obtenu de 1-4-$Cl_2C_6H_4CCl_3$, 8—9.

$C_7H_4O_2Br_2$. Acide 1-2-5-dibromobenzoïque. *J. Böeseken*. Obtenu de 1-4-$Br_2C_6H_4CCl_3$, 8—9.

Digitized by Google

$C_7H_4O_6N_2$. Acide dinitrobenzoïque-2-3. *H. A. Sirks* Préparation, propriétés 221—222. Détermination de la conductibilité moléculaire dans l'eau à 25° et à 40°, et dans l'alcool. Constantes de dissociation 224—237. Vitesse d'éthérification, 237—247. Éther éthylique, p. de solidification, poids spéc. 223.

Acide dinitrobenzoïque-2-4. *H. A. Sirks.* Préparation, propriétés 215—217. Détermination de la conductibilité moléculaire dans l'eau à 25° et à 40° et dans l'alcool. Constantes de dissociation 224—237. Vitesse d'éthérification 237—247. Éther éthylique, point de solidification, poids spéc. 223.

Acide dinitrobenzoïque-2-5. *H. A. Sirks.* Préparation, propriétés, 222. Détermination de la conductibilité moléculaire dans l'eau à 25° et à 40° et dans l'alcool. Constantes de dissociation 224—237. Vitesse d'éthérification, 237—247. Éther éthylique, p. de solidification, poids spéc., 223.

Acide dinitrobenzoïque-2-6. *H. A. Sirks.* Préparation (appareil d'extraction de Eykman), propriétés 217—222. Détermination de la conductibilité dans l'eau à 25° et à 40° et dans l'alcool. Constantes de dissociation, 224—237. Vitesse d'éthérification 237—247. Éther éthylique, point de solidification, poids spéc., 223.

Acide dinitrobenzoïque-3-4. *H. A. Sirks* Préparation, propriétés, 221. Détermination de la conductibilité moléculaire dans l'eau à 25° et à 40°, et dans l'alcool. Constantes de dissociation 224—237. Vitesse d'éthérification, 237—247. Éther éthylique, p. de solidification, poids spéc., 223.

Acide dinitrobenzoïque-3-5. *H. A. Sirks.* Préparation modifiée, 215. Détermination de la conductibilité moléculaire dans l'eau à 25° et à 40° et dans l'alcool. Constantes de dissociation 224—237. Vitesse d'éthérification 237—247. Éther éthylique, point de solidification, poids spéc., 223.

$C_7H_4O_9N_4$. Tétranitrométacrésol. *J. J. Blanksma.* Produit de nitration du 5-nitro-métacrésol; propriétés 34 et 37.

Digitized by Google

$C_7H_5O_2Fl$. Acide o.fluorbenzoïque. *Fréd. Swarts.* Préparation, 120. Chaleur de combustion s. pr. c., 123, Chaleur de formation, 123.

Acide m.fluorbenzoïque. *Fréd. Swarts.* Préparation, 120. Chaleur de combustion s. pr. c., 123. Chaleur de formation 123.

Acide p.fluorbenzoïque. *Fréd. Swarts.* Préparation 120. Chaleur de combustion s. pr. c., 124 Chaleur de formation, 124.

$C_7H_5O_8N_3$. Trinitro-orcine *J. J. Blanksma.* Préparation, p. d. f., 35.

$C_7H_6OCl_2$. Éther méthylique du 3-5.dichlorophénol. *J. J. Blanksma.* Préparation p. d. f., 30.

$C_7H_6OBr_2$. Éther méthylique du 3-5-dibromophénol. *J. J. Blanksma* Préparation, p. d. f., 30.

$C_7H_6O_4N_2$. Dinitrotoluène-2-3. *H. A. Sirks.* Préparation propriétés, 211—212.

Dinitrotoluène-2-5. *H. A. Sirks.* Préparation, propriétés, 211—213.

Dinitrotoluène-3-4. *H. A. Sirks.* Préparation, propriétés, 208—211.

Dinitrotoluène-3-5. *H. A. Sirks.* Préparation, propriétés, 213—215.

$C_7H_7O_2N$. Orthonitrotoluène. *A. F. Holleman.* Dosage de petites quantités d'impuretés, 461—462.

$C_7H_7O_3N$. 5-Nitro-m-crésol. *J. J. Blanksma.* Préparation, p: d. f. 25—26. Bromuration, 31. Nitration, 34—35.

$C_7H_8O_2N$. 1-Méthyl 2-amino-3 nitrobenzène. Nitrotoluïdine 1-2-3. *A. F. Holleman.* Préparation, transformation en 2-chloro-3-nitrotoluène, 456.

$C_7H_{10}N_2O$. 4-5-6-Triméthyl-2-oxypyrimidine. *T. de Haan.* Son nitrate est formé par l'action de l'acide nitrique réel sur le di 4-5-6-triméthyl-2-oxypyrimidine-urée, 182—183. Dérivé potassique, 183. Préparation la par sublimation dans le vide de $C_{15}H_{24}N_6O_3$, 183. Propriétés, 183. Elle forme un sulfate $C_7H_{10}N_2O \cdot H_2SO_4 \cdot aq$. 184. Action de l'acide nitrique réel et dilué, 184. Raisonnement à l'appui de la formule de structure donnée, 185—188.

Digitized by Google

$C_7H_{12}O_2N_4$. 2-4-Diuréinopentane. *T. de Haan*. Préparation, propriétés, p. m., structure 170—171, 173. Réaction avec de l'acide nitrique réel; préparation de $C_7H_{12}O_2N_4 . 2 HNO_3$, 172, se décompose par l'action de l'acide nitrique dilué bouillant et fournit le nitrate de diméthyloxypyrimidine et du CO_2 et N_2O.

4-6-Diméthyl-2-oxypyrimidine-urée. *T. de Haan*. Préparation, 170. Propriétés, 174. Action de l'acide nitrique réel, 174—175. Il se forme du CO_2 et N_2O en volumes égaux et du nitrate de diméthyloxypyrimidine. Discussion du résultat, qui est inexplicable par la structure acceptée par *M. Evans*. Modification incolore et modification jaune, 177—178.

7. IV.

$C_7H_3O_7N_3Cl_2$. Méthoxydichlorotrinitrobenzène 1-3-5-4-2-6. *J. J. Blanksma*. Produit de nitration du méthoxydichlorobenzène 1-3-5, 39.

$C_7H_3O_7N_3Br_2$. Méthoxydibromotrinitrobenzène 1-3-5-2-4-6. *J. J. Blanksma*. Produit de nitration du méthoxy dibromobenzène 1-3-5.

$C_7H_4O_3NBr_3$. 2-4-6-Tribromo-5-nitro-m-crésol. *J. J. Blanksma*. Produit de la bromuration du 5-nitro-m-crésol, p. d. f., 31.

$C_7H_4O_4NBr_3$. 2-4-6-Tribromo-5-nitro-3-méthoxyphénol. *J. J. Blanksma*. Produit de la bromuration du méthoxynitrophénol 3-5-1, p. d. f., 31.

$C_7H_5O_3NCl_2$. Éther méthylique du 4-6-dichloro-2-nitrophénol. *J. J. Blanksma*. Préparation, propriétes, 47.

$C_7H_5O_3NBr_2$. Éther méthylique du 4-6-dibromo-2-nitrophénol. *J. J. Blanksma*. Préparation, 44.

$C_7H_6O_2NCl$. 2-Chloro-3-nitrotoluène. *A. F. Holleman*. Préparation, propriétés, 455-457.

$C_7H_6O_2N_2Cl_2$. 4-6-Dichloro-2-nitro-méthylaniline. *J. J. Blanksma*. Préparation, propriétés, 47.

$C_7H_6O_2N_2Br_2$. 4-6-Dibromo-2-nitrométhylaniline. *J. J. Blanksma*. Préparation, 44.

Digitized by Google

$C_7H_6O_3NCl$. Ether méthylique du 3-chloro-5-nitrophénol. *J. J. Blanksma*. Préparation, p. d. f., 28.

$C_7H_6O_3NBr$. Éther méthylique du 3-bromo-5-nitrophénol. *J. J. Blanksma* Préparation, p. d f., 29.

$C_7H_{10}O_5NCl$. Chloroformyl-iminodiacétate diméthylique. *W. J. A. Jongkees*. Préparation, propriétés. Est transformé par une solution alcoolique d'ammoniaque en hydantoïno-3-acétamide, 320—322, 326.

Groupe C_8.

8. II.

$C_8H_6O_4$. Acide phtalique. *J. Huisinga*. Nitration, 261—263. Nitration quantitative, 277—281

Acide isophtalique. *J. Huisinga*. Préparation, 264. Nitration, 265—267. Nitration quantitative 281—285.

$C_8H_2S_2$. Disulfure de phényle. *J. J. B. Deuss*. Obtenu par l'action du chlorure d'aluminium sur le thiophénol; caractérisation. 146—147.

$C_8H_{14}O$. Méthyl-2-heptène 2-one-6. (Méthylheptènone) *C. J. Enklaar*. Fournit avec C_2H_5MgI le diméthyl-2-6-octène 2-ol-6, 415.

$C_8H_{16}O_6$. Diméthylinosite. *J. W. K. de Jong*. Sa séparation du latex de Melaboeai de Sumatra. Propriétés Détermination des groupements CH_3; fournit de l'inosite inactive. Comparaison de cette diméthylinosite à la diméthylinosite inactive de Girard, la dambonite, avec laquelle elle semble identique, 257—259.

8. III.

$C_8H_5O_6N$. Acide nitro-orthophtalique α. *J. Huisinga*. Préparation, propriétés 261—262; p. d. f., solubilité dans l'eau de 25°, 276.

Acide nitro-orthophtalique β. *J. Huisinga*. Préparation, propriétés. 262—263; p. d. f., solubilité dans l'eau de 25°, 276.

Acdide nitro-isophtalipue vicinal *J. Huisinga*. Préparation par l'oxydation du nitroxylène

Digitized by Google

vicinal, propriétés, 273; p. d. f., solubilité dans l'eau de 25°, 276.

$C_8H_5O_6N$. Acide nitro-isophtalique asymétrique. *J. Huisinga*. Préparation par l'oxydation du 1-3 diméthyl-4-nitrobenzène, propriétés, 268—269; p. d. f., solubilité dans l'eau de 25°, 276.

Acide nitro-isophtalique symétrique. *J. Huisinga*. Préparation, propriétés, 265. Cristallise de l'eau avec une molécule d'eau, 266; p. d. f., solubilité dans l'eau de 25°, 276.

$C_8H_7O_7N_3$. Méthoxytrinitrotuluène *J. J. Blanksma*. Préparation, p. d. f. 39.

$C_8H_7O_7N_3$. 2-3-4. Trinitrophénétol. *J. J. Blanksma*. Préparation, propriétés, preuve de sa constitution 51—52.

$C_8H_7O_8N_3$. Éther diméthylique de la trinitrorésorcine. *J. J. Blanksma*. 4-5-6 Trinitro-1-3-diméthoxybenzène. Produit de nitration du 5-nitro-1-3-diméthoxybenzène 39, 251—252. Propriétés, 39, 352. Constitution, 352—353. Le groupe NO_2 en 5 réagit facilement avec le l'ammoniaque, la méthylamine et l'aniline et le méthylate de sodium, 253—254.

$C_8H_8O_5N_2$. Dinitrophénétol, *J. J. Blanksma*. Préparation, propriétés, 51.

$C_8H_8O_6N_2$. 4-5-Dinitro-1-3-diméthoxybenzène. *J. J Blanksma*. Préparation, propriétés. Nitration. Constitution, 254—255.

Éther monoéthylique de la 2-4-dinitrorésorcine. *J. J. Blanksma*. Préparation, propriétés, 56.

$C_8H_6O_7N_2$. 4-6-Dinitro-5-oxy-1-3-diméthoxybenzène. *J. J. Blanksma*. Préparation, propriétés, Nitration, 254.

$C_8H_9O_2N$. 1-3 Diméthyl-4-nitrobenzène (nitroxylène 1.3.4). *J. Huisinga*. Préparation, 267—268.

1-3 Diméthyl-2-nitrobenzène (nitroxylène vicinal). *J. Huisinga* Préparation, en modifiant la méthode de *M. Grevinck*, 269—273, propriétés, 273.

$C_8H_9O_3N$. Éther méthylique du 5-nitro-m-crésol.

Digitized by Google

J. J. Blanksma. Préparation, p. d. f., 26. Bromuration, 31.

$C_8H_5O_4N$. 5-Nitro-1-3-diméthoxybenzène. *J. J. Blanksma.* Nitration, 251 et 254.

Éther monoéthylique de la 5-nitrorésorcine. *J. J. Blanksma.* Préparation, p. d. f., 27—28.

$C_8H_9O_5N_3$. Dinitro-p-phénétidine. *J. J. Blanksma.* Préparation, propriétés, 49—50.

2-4-Dinitro-m-phénétidine. *J. J. Blanksma.* Préparation, propriétés, 52.

$C_8H_8O_6N_3$. 4-6-Dinitro-5-amino-1-3-diméthoxybenzène. *J. J. Blanksma.* Préparation, propriétes, 252. Constitution 252—253.

$C_8H_{10}O_4N_4$. Di-méthylamino-dinitrobenzène. *J. J. Blanksma.* Préparation, propriétés, 54.

$C_8H_9O_3N$. Éther méthylique du 5-nitro-m-crésol. *J J Blanksma.* Préparation, p. d. f. 26.

$C_8H_{10}O_4N_2$. Diacétylglycinanhydride. *A. F. N. Franchimont* et *H. Friedmann.* Préparation, propriétés, 205.

$C_8H_{10}O_6N_2$. Acide 1-4-dicétopipérazine. N. diacétique. *W. J. A. Jongkees.* Préparation, propriétés. Stabilité remarquable, 307—309. Diamide, préparation, propriétés, 306—307. Étherdiéthylique, préparation, propriétés, p. m. 309—310.

$C_8H_{12}ON_2$. 4-6-Diméthyl-5-5-dihydroxy-2-oxy(iso)pyrimidine. *T. de Haan.* Formule probable du corps qui se forme par l'action de l'acide nitrique sur le diuréinodiméthylpentane et le diuréinométhylpentane, 190.

$C_8H_{12}O_4N_4$. 1-4. Dicétopipérazine. N. diacétamide. *J. W. A. Jongkees.* Préparation, propriétés, 306—307.

$C_8H_{12}O_6N_4$. Dinitro-α-amino-isobutyranhydride. *A. P. N. Franchimont* et *H. Friedmann.* Préparation, propriétés, 203.

$C_8H_{13}O_4N_3$. Mononitro-α-amino-isobutyranhydride. *A. P. N Franchimont* et *H. Friedmann.* Préparation, propriétés, 202—203.

$C_8H_{13}O_5N$. Acétyliminodiacétate diméthylique. *W. J. A. Jongkees.* Préparation, propriétés, 311—312.

Digitized by Google

$C_8H_{14}O_2N_2$. Anhydride de l'acide-α-amino-isobutyrique. *A. P. N. Franchimont* et *H. Friedman*. Préparation, propriétés, 197—200. Son nitration; elle est plus difficile que celle du glycin- et du alaninanhydride, 202. L'acétylation ne réussit pas, 206.

$C_8H_{14}O_2N_4$. 2-4-Diuréino-3méthylpentane. *T. de Haan*. Préparation, propriétés 178—179. Action de l'acide nitrique réel.

8. IV.

$C_8H_6O_4NBr_3$. 2-4-6-Tribromo-5-nitro-3-éthoxyphénol. *J. J. Blanksma*. Produit de la bromuration du éthoxynitrophénol 3-5-1, p. d. f., 31.

Groupe C_9.

9. I.

C_9H_{12}. Pseudocumène. *Fréd. Swarts*. Chaleur de combustion s. pr. c. 127. Chaleur de formation, 127.

9. II.

$C_9H_{11}Fl$. Fluorpseudocumène. *Fréd. Swarts*. Chaleur de combustion s. pr. c., 122. Chaleur de formation, 122. Chaleur de formation de fluorpseudocumène solide, 127.

9. III.

$C_9H_3ON_3$. Carbonyldi-iminodiacétonitrile. *W. J. A. Jongkees*. Préparation, propriétés, 319. Son hydrolyse par l'acide clorhydrique ou par les alcalis ne laisse pas intact le groupe CO.

$C_9H_6O_5N_5$. 1-Éthoxy-2-4-6-trinitro-3-méthylnitraminobenzène. *J. J. Blanksma*. Préparation, propriétés, 53.

$C_9H_3O_8N_3$. 1-Méthoxy-5-éthoxy-2-4-6 trinitrobenzène. *J. J. Blanksma*. Préparation, propiétés, constitution, 55—56.

$C_9H_9O_{10}N_5$. 4-6-Dinitro-5-méthyl-nitramino-1-3-diméthyloxybenzène. *J. J. Blanksma*. Préparation, propriétés, 253.

Digitized by Google

$C_9H_9O_{12}N_3$. 2-4-6-Trinitro-1-3-5-triméthylnitramino-benzène. *J. J. Blanksma*. Préparation. propriétés 40.

$C_9H_{10}O_6N_2$. 1-Méthoxy-5-éthoxy-2-6-dinitrobenzène. *J. J. Blanksma*. Préparation, propriétés, 55.

$C_9H_{10}O_7N_2$. 4-6.Dinitro-1-3-5-triméthoxybenzène, Éther triméthylique de la dinitrophloroglucine. *J. J. Blanksma*, Préparation, propriétés, 254.

$C_9H_{11}O_5N_3$. Méthylamino-dinitrophénétol 1-2-4-3. *J. J. Blanksma*. Préparation, p. d. f. (anormale) 53.

$C_9H_{11}O_6N_3$. 4-6-Dinitro-5-méthylamino-1-3-diméthoxybenzène. *J. J. Blanksma*. Préparation, propriétés, 253.

$C_9H_{12}O_6N_6$. 1-3-5 Triméthylamino-2-4-6-trinitrobenzéne. *J. J. Blanksma*. Préparation. propriétés, 40.

$C_9H_{12}O_6N_6$. 1-3-5 Triméthylamino-2-4-6-trinitrobenzène. *J J. Blanksma*. Préparation, propriétés, 40.

$C_9H_{16}N_4O_2$. Diuréinodiméthylpentane. *F. de Haan*. Préparation, propriétés 189. Action de l'acide nitrique réel, 189.

Groupe C_{10}.

10. I.

$C_{10}H_{16}$. Ocimène. *C. J. Enklaar*. Ozonisation, 423. Dispersion, 432.

Allo-ocimène. *C. J. Enklaar*. Ozonisation, 424—425. Dispersion, 432.

$C_{10}D_{18}$. Dihydro-ocimène. *C. J. Enklaar*. Ozonisation 426. Dispersion 432.

$C_{10}H_{22}$. Décane. *C. J. Enklaar*. Produit de "hydrogénation du linalool, 412—413. Le même décane est obtenu par l'hydrogénation du diméthyl-2-6-octène-2-ol-6. Propriétés, 416.

10. II.

$C_{10}H_{18}O$. Linalool. *C. J. Enklaar*. Hydrogénation au moyen du nickel et de l'hydrogène 411—412; le tétrahydrolinalool obtenu est identique au diméthyl-2-6-octanol-6. La place du groupe OH dans la molécule du linalool est ainsi fixée, conformément à la formule de *Tiemann* et *Semmler*.

Digitized by Google

$C_{10}H_{20}O$. Diméthyl-2-6-octéne-2-ol-6. *C. J. Enkluar* Préparation en faisant agir sur la méthyl-2-heptène-2-one-6 le C_2H_5MgI, propriétés, 415.

$C_{10}H_{22}O$. Diméthyl-2-6-octanol-6 (Tétrahydrolinalool). *C. J. Enklaar*. 411—417. Préparation par hydrogénisation du linalool au moyen du nickel et de l'hydrogène. Détails de l'appareil 411—412. Ils se forment deux produits, un décane et un alcool $C_{10}H_{22}O$; propriétés du dernier, 413. Discussion de sa formule de stracture, dépendant de celle, qu'on désigne au linalool, formules de *Tiemann-Semmler* et de *Barbier*; 413—414. Par hydrogénation du diméthyl-2-6 octéne 2 . ol 6 (voir $C_{10}H_{20}O$) outre du décane un diméthyl-2-6-octanol-6 est obtenu, 416. Comparaison des propriétés de ce corps à celles du linalool; ils sont identiques, 417.

10. III.

$C_{10}H_{11}O_6N_3$. 1-3-Diéthoxy-2-4-6-trinitrobenzène. *J. J. Blanksma*. Préparation, propriétés, 55.

$C_{10}H_{12}O_6N_2$. 1-3-Diéthoxy-2-4-dinitrobenzène. *J. J. Blanksma*. Préparation, propriétés, constitution, 54—55.

$C_{16}H_{14}O_4N_2$. Diacétylalanine-anhydride. *A. P. N. Franchimont* et *H. Friedmann*. Préparation, propriétés, 205.

Groupe C_{12}.

12. II.

$C_{12}H_{10}S$. Sulfure de phényle. Obtenu par l'action du chlorure d'aluminium sur le thiophénol, caractérisation. *J. J. B. Deuss*, 146.

12. III.

$C_{12}H_8O_4S_2$. Disulfone de phénylène. *J. J. B. Deuss*. Préparation, 147.

12. IV.

$C_{12}H_6O_2NBr_2$. 4-6-Dibromo-2-nitro-diphénylamine. *J. J. Blanksma*. Préparation, propriétés, 45.

Digitized by Google

$C_{12}H_8O_2N_2Cl_2$. 4-6-Dichloro-2-nitro-diphénylamine. *J. J. Blanksma* Préparation, propriétés, 47.

12. V.

$C_{12}H_4O_4N_2Cl_4S$. 4-6-4'-6'-Tétrachloro-2-2' dinitro-diphényl-sulfure. *J. J. Blanksma*. Préparation, propriétés, 48.

$C_{12}H_4O_4N_2Cl_4S_2$. 4-6-4'-6'-Tétrachloro-2-2' dinitro-diphényl-disulfure. *J. J. Blanksma*. Préparation, propriétés, 48.

$C_{12}H_4O_4N_2Br_4S$. 4-6-4'-6'-Tétrabromo-2-2' dinitrodiphényl-sulfure. *J. J. Blanksma*. Préparation, propriétés, 45.

$C_{12}H_4O_4N_2Br_4S_2$. 4-6-4'-6'-Tétrabromo-2-2' dinitrophényl-disulfure. *J. J. Blanksma*. Préparation, propriétés, 45. Sa transformation en acide 4-6-dibromo-2-nitrosulfonique, 46.

Groupe C_{13}.

13. II.

$C_{13}H_{10}O$. Benzophénone. *P. J. Montagne*. Action d'une solution alcoolique de potasse, 334.

$C_{13}H_{12}O$. Benzhydrol. *P. J. Montagne*. Produit par l'action d'une solution alcoolique de potasse sur la benzophénone, il ne se forme pas d'acide organique, 334.

13. III.

$C_{13}H_6OCl_4$. Tétrachlorobenzophénones symétriques, 2-5-2'-5'; 2-4-2'-4' et 3-4-3'-4'. *J. Böeseken*. Obtenues comme produits principaux par la réaction des dichlorobenzènes sur le tétrachlorure de carbone, p. d. f., 9.

$C_{13}H_7OCl_3$. 2-4-6-Trichlorobenzophénone. *P J. Montagne*. Action d'une solution alcoolique de potasse. Il se forme du 1-3-5-trichlorobenzène et de l'acide benzoïque, 335.

$C_{13}H_7OBr_3$. 2-4-6-Tribromobenzophénone. *P. J. Montagne*. Préparation, par condensation du chlorure

Digitized by Google

de benzoyle et du 1-3-5 tribromobenzène à l'aide du $AlCl_3$, 343; par condensation du 2-4-6 tribromobenzoyle et du benzène sous l'influence du $AlCl_3$, 346. Examen cristallographique des deux tribromobenzophénones par *F. M Jaeger*, 344—345. Par l'action d'une solution alcoolique de potasse caustique la 2-4-6 tribromobenzophénone fournit du 4-bromobenzhydrol sans scission perceptible.

$C_{13}H_8OCl_2$. 2-4-Dichlorobenzophénone. *J Böeseken*. Préparation avec le m-dichlorobenzène et le chlorure de benzoyle, 15.

3-4-Dichlorobenzophénone. *J. Böeseken*. Préparation avec le o-dichlorobenzène et le chlorure de benzoyle, 15.

$C_{13}H_8OBr_2$. 2-4-Dibromobenzophénone. *J Böeseken*. Préparation avec le m-dibromobenzène et le chlorure de benzoyle, 15.

3-4-Dibromobenzophénone. *J. Böeseken*. Préparation avec le o-dibromobenzène et le chlorure de benzoyle, 15,

$C_{13}H_9OCl$. 4-Chlorobenzophénone. *P J Montagne*. Action d'une solution alcoolique de potasse, 335.

$C_{13}H_9OBr$. 4-Bromobenzophénone. *P J Montagne*. Préparation à l'aide du chlorure de 4. bromobenzoyle, du benzène et du $AlCl_3$, et au moyen du chlorure de benzoyle, du bromobenzène et du ACl_3. Propriétés. Par l'action d'une solution alcoolique de potasse caustique la 4-bromobenzophénone fournit le 4-bromobenzhydrol, 342.

$C_{13}H_9OBr_2$ 2-Bromobenzophénone. *P. J. Montagne*. Préparation, propriétés, 338. Examen cristallographique par *F. M. Jaeger*, 339. Se forme probablement silmultanément avec la 4-bromobenzophénone, 340.

$C_{13}H_9O_2N$. Phénylindoxazène. *P. J. Montagne*. Préparation à l'acide d'une fraction des produits, obtenus en préparant la 4-bromobenzophénone pour identifier la 2-bromobenzophénone comme produit accessoir, propriétés, 340. Examen cristallografique par *F. M. Jaeger*, 341—342.

Digitized by Google

$C_{13}H_{11}OCl$. 4-Chlorobenzhydrol. *P. J. Montagne.* Produit par l'action d'une solution alcoolique de potasse sur la 4-chlorobenzophénone; il ne se forme pas d'acide organique, 335.

$C_{13}H_{11}OBr$. 4-Bromobenzhydrol. *P. J. Montagne.* Produit de réduction de l'action d'une solution alcoolique de potasse sur la 4-bromobenzophénone, 342. De même sur la 2-4-6-tribromobenzophénone, 354. Les deux atomes de brome en 2 et 6 sont substitués par de l'hydrogène; considération théorique à cet égard 333—334.

$C_{12}H_{20}O_9N_2$. Carbonyldi-iminodiacétate diméthylique. *W J. A. Jongkees.* Préparation, propriétés, 317—318.

Groupe C_{14}.

14. II.

$C_{14}H_{12}O$. 4-Méthylbenzophénone. *P. J. Montagne.* Préparation, 354. L'action de la solution alcoolique de potasse caustique forme du 4-méthylbenzhydrol.

$C_{14}H_{14}O$. 4-Méthylbenzhydrol. *P. J. Montagne.* Produit de l'action de la solution alcoolique de potasse caustique sur le 4-méthylbenzophénone.

14. III.

$C_{14}H_{13}O_5N_3$. 1-Éthoxy-2-4-dinitro-3-anilidobenzène. *J. J. Blanksma* Préparation, propriétés, 54.

$C_{14}H_{13}O_6N_3$. 4-5-6-Trinitro-5-anilide-1-3-diméthoxybenzène. *J. J. Blanksma.* Préparation, propriétés, 253—254.

Groupe C_{15}.

15. III.

$C_{15}H_{24}N_6O_3$. Di-4-5-6-triméthyl-2-oxypyrimidineurée. *T. de Haan.* Préparation, 179, 181; propriétés, 181. Action de l'acide nitrique réel, 182.

Digitized by Google

Groupe C_{16}.

16. II.

$C_{16}H_{16}O$. 2-4-6.Triméthylbenzophénone. *P. J Montagne.* Préparation, propriétés, 355—356. L'ébullition avec la solution alcoolique de potasse caustique ne produit aucun effet, 356.

$C_{16}H_{24}O_{10}$. Tétracétate de diméthylinosite *J. W. K. de Jong.* Préparation, propriétés, 258—259.

Groupe C_{17}.

17. II.

$C_{17}H_{12}O$. Phényl-α-naphtylcétone. *P. J. Montagne.* L'action d'une solution de potasse alcoolique la réduit au phényl-α-naphtylcarbinol, 359.

$C_{17}H_{14}O$. Phényl-α-naphtylcarbinol. *P. J. Montagne* Produit de l'action de la potasse alcoolique sur la phényl-α-naphtylcétone, propriétés, 359.

Groupe C_{18}.

18. II.

$C_{18}H_{24}O_{12}$. Hexacétate de l'inosite. *J. W. K. de Jong.* Préparation, propriétés, 258.

18. III.

$C_{18}H_{13}O_7N_5$. 3-5-Dianilido-2-4-6-trinitrophénol. *J. J. Blanksma.* Préparation, p. d. f. 36.

Groupe C_{19}.

19. II.

$C_{19}H_{14}O$. 4-Phénylbenzophénone. *P. J. Montagne.* Préparation, propriétés 357—358. Détermination de la structure du benzoyle biphényle par oxydation, qui produit l'acide p. benzoylbenzoïque. Par l'action de la solution alcoolique de potasse caustique le 4-phénylbenzhydrol prend naissance.

Digitized by Google

$C_{19}H_{16}O$. 4-Phénylbenzhydrol. *P. J. Montagne*. Produit de l'action d'une solution de potasse alcoolique sur la 4-phénylbenzophénone, 358.

Groupe C_{20}.

20. II.

$C_{20}H_{20}O_7$. Acide dibenzalidonique. *W. Alberda van Ekenstein* et *J. J. Blanksma*, Préparation, p. d. f., dédoublement, 2.

Digitized by Google

ERRATA.

Page 42, ligne 1 en descendant, au lieu de: m-dichlorobenzène,
il faut lire: m-dichloronitrobenzène.

„ 53, ligne 2 remontant, au lieu de: $C_9H_9O_5N_5$,
il faut lire: $C_9H_9O_9N_5$.

„ 200, ligne 12 en descendant, au lieu de: $C_8H_4O_2N_2$,
il faut lire: $C_8H_{14}N_2O_2$.

„ 259, ligne 2 en descendant, au lieu de: $(C_2H_2O)_4$,
il faut lire: $(C_2H_2O_2)_4$.

„ 293, ligne 10 en descendant, au lieu de: potassiqu,
il faut lire: potassique.

„ 323, ligne 12 en remontant, au lieu de: $C_5H_8O_2N_2$,
il faut lire: $C_5H_8O_2N_4$

„ 338, ligne 2 en descendant, au lieu de: longue saiguilles
il faut lire: longues aiguilles.

„ 347, ligne 18 en remontant, au lieu de: si dessus
il faut lire: si dessous.

7

25

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google